

## 明細書(Specification)

### 発明の名称 (Title of the Invention)

#### プラズマ処理方法 (Plasma Processing Method)

5

### 背景技術 (Background of the Invention)

#### 1. 発明の属する分野 (Field of the Invention)

本発明は、半導体装置の製造工程でなされるプラズマ処理方法に関する。

#### 10 2. 従来技術 (Description of the Related Art)

エッチング対象層をプラズマエッチングする際にはフォトレジスト等のレジストマスクが用いられている。特に最近では微細加工の要請に応じて約0.13  $\mu\text{m}$ 以下の開口パターンを形成するのに適したArFフォトリソグラフィレジストやF2フォトリソグラフィレジスト、すなわち、ArFガスやF<sub>2</sub>ガスを発光源としたレーザー光で露光するフォトリソグラフィレジストがよく使用されている。

しかし、ArFフォトリソグラフィレジスト層やF2フォトリソグラフィレジスト層は耐プラズマ性が低いため、エッチング途中でフォトリソグラフィレジスト層の表面が荒れてしまうという問題がある。フォトリソグラフィレジスト層の表面が荒れてしまうことで、エッチングの進行とともに開口部の形状が変化して、設計した形状のエッチング孔やエッチング溝が形成できなくなってしまう。また、エッチング途中で、フォトリソグラフィレジスト層がなくなる箇所ができ、本来エッチングしたくない箇所もエッチングされてしまう。

フォトリソグラフィレジスト層の耐プラズマ性を向上させる方法として、フォトリソグラフィレジスト層表面に紫外線、電子線やイオンビームを照射する方法（特開平

25

60-110124号公報、特開平2-252233号公報、特開昭57-157523号公報)、フォトレジストを加熱硬化する方法(特開平4-23425号公報)や有機Si化合物に熱や光のエネルギーを与えて薄い硬化層をフォトレジスト層表面にコーティングする方法(特開5平2-40914号公報)がある。

上記のフォトレジスト層の耐プラズマ性を向上させる方法では、その後のエッチング工程で使用する容器とは別の容器内で耐プラズマ性の向上処理を行わなければならない。フォトレジスト層の耐プラズマ性の向上処理を行う容器からエッチング容器へ被処理体を搬送することは、搬送工程での歩留まりの低下や搬送時間によるスループットの低下を招く。さらに、耐プラズマ性の向上処理を行う容器をエッチング容器と別に設けることは、余分なスペースが必要であるばかりでなくコストアップを招く。

また、耐プラズマ性の向上処理を行う容器をエッチング容器と別に設けず、エッチング容器に紫外線照射手段や加熱手段を付加することも可能だが、紫外線照射手段や加熱手段が必要であることには変わりなく、やはりコストアップを招いてしまう。

一方、エッチング対象部を直接フォトレジスト層で覆うと、その後のフォトレジスト層を露光・現像して開口パターンを形成する工程で、開口パターンの設計寸法精度が落ちてしまう。このため、エッチング対象部とフォトレジストマスク層の間に反射防止層を挿入している。この反射防止層をCとFとを有する物質を含むガス、例えば、 $C_4F_8$ と $O_2$ の混合ガス、 $HBr$ と $CF_4$ と $He$ の混合ガス、 $CH_2F_2$ と $CF_4$ と $He$ の混合ガスのプラズマでエッチングすることが提案されている(特開平2510-26162号公報)。反射防止層をエッチングするエッチングガスとしては、例えば $CF_4$ と $O_2$ との混合ガスも知られている(特開平

7-307328号公報)。

しかしながら、反射防止層を $C_4F_8$ と $O_2$ の混合ガスや $CF_4$ と $O_2$ の混合ガスのプラズマでエッチングした場合は、ArFフォトリソ層の表面が荒れたり、ArFフォトリソ層に縦筋が入ったり、マスク層であるArFフォトリソ層も相当量エッチングされてしまいマスクとしての機能を果たせなくなることもある。

#### 発明の要約 (Brief Summary of the Invention)

本発明の目的は、歩留まりの低下やスループットの低下をもたらさず  
10 に、かつコストアップを招くことなく、ArFフォトリソ層等の有機層の耐エッチング性を向上させることができるプラズマ処理方法を提供することにある。

また、このようにして有機層の耐エッチング性を向上させつつプラズマエッチングを行うことができるプラズマ処理方法を提供することにあ  
15 る。

さらに、反射防止層やその下地のエッチング対象層をエッチングする際に、ArFフォトリソ層やF2フォトリソ層等のマスク層の耐プラズマ性を高く維持することができるプラズマ処理方法を提供することにある。

さらにまた、ArFフォトリソ層やF2フォトリソ層等のマスク層の表面荒れを抑えながら、かつ良好なエッチング選択比を維持しながら、大きなエッチングレートで下地の反射防止層やエッチング対象層をエッチングすることができるプラズマ処理方法を提供することにあ  
20 る。

本発明の第1の観点によれば、表面に有機層を有する被処理体を準備する工程と、前記被処理体に対して、 $H_2$ のプラズマを照射して前記

25

有機層の耐プラズマ性を向上させる工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第2の観点によれば、表面に有機層を有する被処理体を準備する工程と、前記被処理体に対して、 $H_2$ と不活性ガスとを含む処理ガスのプラズマを照射して前記有機層の耐プラズマ性を向上させる工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第3の観点によれば、表面に有機層を有する被処理体を準備する工程と、前記被処理体に対して、Hを有する物質と不活性ガスとを含む処理ガスのプラズマを照射して前記有機層の耐プラズマ性を向上させる工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第4の観点によれば、表面にArFフォトリソまたはF2フォトリソからなるフォトリソ層を有する被処理体を準備する工程と、前記被処理体に対して、Hを有する物質を含む処理ガスのプラズマを照射して前記フォトリソ層の耐プラズマ性を向上させる工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第5の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う、開口パターンが形成された有機層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内でHを有する物質を含む処理ガスをプラズマ化し、前記有機層にそのプラズマを照射する工程と、前記処理容器内でエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記エッチング対象部をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第6の観点によれば、表面にArFフォトリソまたはF2フォトリソからなるフォトリソ層を有する被処理体を準備する工程と、前記被処理体に対して、Nを有する物質を含む処理ガスのプラズマを照射して前記フォトリソの耐プラズマ性を向上させる工程



とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第 7 の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う、開口パターンが形成された A r F フォトレジストまたは F 2 フォトレジストからなるフォ  
5 トレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器に処理ガスを導入する工程と、前記処理ガスをプラズマ化する工程と、そのプラズマを前記被処理体に作用させて、前記フォトレジスト層の耐プラズマ性を向上させるとともに、前記開口パターンを通して前記反射防止層をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提  
10 供される。

本発明の第 8 の観点によれば、処理容器の中に、エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う反射防止層と、この反射防止膜層を覆い開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を配置する工程と、前記処理容器内に H<sub>2</sub> を含む処理ガスを導入する工  
15 程と、前記処理ガスをプラズマ化する工程と、前記プラズマにより、前記マスク層の開口パターンを通して前記反射防止層を前記マスク層に対して選択的にエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第 9 の観点によれば、エッチング対象層と、このエッチン  
20 グ対象層を覆う開口パターンが形成された、A r F フォトレジストまたは F 2 フォトレジストで構成されたマスク層とを有する被処理体を載置台に載置する工程と、C F<sub>4</sub> と H<sub>2</sub> をプラズマ化し、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層を途中までエッチングする初期エッチング工程と、この初期エッチング工程の後、フロロカーボンを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記エッチング対象層をエッチン  
25 グする主エッチング工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第10の観点によれば、エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたアクリル酸樹脂からなるマスク層とを有する被処理体を載置台に載置する工程と、 $\text{CF}_4$ をプラズマ化し、前記マスク層の開口パターンを通して前記反射防止層をエッチングする第1エッチング工程と、 $\text{CF}_4$ と $\text{H}_2$ をプラズマ化し、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層を途中までエッチングする第2エッチング工程と、この第2エッチング工程の後、フロロカーボンを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記エッチング対象層をエッチングする第3エッチング工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第11の観点によれば、処理容器の中に配置されたサセプタに、エッチング対象層とこのエッチング対象層を覆い開口が形成されたマスク層とを有する被処理体を載置する工程と、前記処理容器内に $\text{H}_2$ を含む処理ガスを導入する工程と、前記サセプタに、100 MHz以上の周波数の高周波電力と、3 MHz以上の周波数の高周波電力と供給する工程と、前記処理容器内の圧力を13.3 Pa (100 mTorr)以下にする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第12の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う開口パターンが形成された、 $\text{ArF}$ フォトレジストまたは $\text{F}_2$ フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内で $\text{N}$ を有する物質を含む処理ガスをプラズマ化し、前記フォトレジスト層に照射する工程と、前記処理容器内でエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記エッチング対象部をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第 1 3 の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成された A r F フォトレジストまたは F 2 フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

- 5 前記処理容器内で N を有する物質を含む処理ガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記反射防止層をエッチングする第 1 エッチング工程と、前記処理容器内でエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記エッチング対象部をエッチングする第 2 エッチング工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。
- 10 第 1 4 の観点によれば、エッチング対象層と、前記エッチング対象層を覆う開口パターンが形成された有機マスク層とを有する被処理体を、S i を含む物質の露出部を有する構成部材を備えた処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内に H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> および H e からなる群から選択された少なくとも 1 種の処理ガスを導入する工程と、前記処理ガスをプラズマ化して、前記有機マスク層をプラズマ処理する工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。
- 15

- 第 1 5 の観点によれば、エッチング対象層と、前記エッチング対象層を覆う有機膜と、前記有機膜を覆う開口パターンが形成された有機マスク層とを有する被処理体を、S i を含む物質の露出部を有する構成部材を備えた処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内にエッチングガスを導入する工程と、前記エッチングガスをプラズマ化し、前記有機マスク層の開口パターンを通して前記有機膜をエッチングする工程と、前記処理容器内に H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> および H e からなる群から選択された少なくとも 1 種の処理ガスを導入する工程と、
- 20 前記処理ガスをプラズマ化して前記有機マスク層をプラズマ処理する工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。
- 25

第16の観点によれば、エッチング対象層と、前記エッチング対象層を覆う有機膜と、前記有機膜を覆う開口パターンが形成された有機マスク層とを有する被処理体を、Siを含む物質の露出部を有する構成部材を備えた処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内に $H_2$ を導入する工程と、導入された $H_2$ をプラズマ化し、前記有機マスク層の開口パターンを通して前記有機膜をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第17の観点によれば、エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う開口パターンが形成されたArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記被処理体を収容した処理容器内に $C_2F_4$ を含む処理ガスを導入する工程と、前記処理ガスをプラズマ化する工程と、前記処理ガスのプラズマにより、前記被処理体中のエッチング対象層を、前記フォトレジスト層の開口パターンを通してエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第18の観点によれば、エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記被処理体を収容した処理容器内に $C_2F_4$ と $O_2$ とを含む処理ガスを導入する工程と、前記処理ガスをプラズマ化する工程と、前記処理ガスのプラズマにより、前記被処理体中のエッチング対象層を、前記マスク層の開口パターンを通してエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第19の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前

記処理容器内でCとFとを有する物質とHを有する物質とを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする工程と、前記エッチング対象部をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

- 5      本発明の第20の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内でCとFとを有する物質とハイドロカーボンとを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする工程と、前記エッチング対象部をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。
- 10

- 本発明の第21の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、
- 15      前記処理容器内でCとFとを有する物質とCとHとFとを有しFの原子数に対するHの原子数の比が3以上の物質とを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする工程と、前記エッチング対象部をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

- 20      本発明の第22の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う開口パターンが形成された、ArFフォトリソトまたはF2フォトリソトからなるフォトリソト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内でCとFとを有する物質とCOとを含む処理ガスをプラズマ化し、そのプラズマを前記フォトリソト層に照射する工程と、前記処理容器内でエッチングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記エッチン
- 25

グ対象部をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第 2 3 の観点によれば、エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成された、A r F フォトレジストまたは F 2 フォトレジストからなる  
5 フォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前記処理容器内で C と F とを有する物質と C O とを含む第 1 エッチングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする第 1 エッチング工程と、前記処理容器内  
10 で第 2 エッチングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記エッチング対象部をエッチングする第 2 エッチング工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第 2 4 の観点によれば、エッチング対象部と、エッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、前  
15 記処理容器内で C F<sub>4</sub> と C O とを含む第 1 エッチングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする第 1 エッチング工程と、前記処理容器内で第 2 エッチングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前  
20 記エッチング対象部をエッチングする第 2 エッチング工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第 2 5 の観点によれば、エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う有機反射防止層と、この有機反射防止層を覆う開口パターンが形成された A r F フォトレジストまたは F 2 フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工  
25 程と、この処理容器内に S i を含む物質を有するエッチングガスを導入

する工程と、このエッチングガスをプラズマ化し、前記フォトレジスト層の開口パターンを通して有機反射防止層をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法。

- 5 本発明の第 26 の観点によれば、処理容器の中にあるサセプタに、エッチング対象層とこのエッチング対象層を覆い開口が形成されたマスク層とを有する被処理体を載置する工程と、前記処理容器内に前記被処理体と表面の少なくとも一部が Si である部材とが存在する下で前記処理容器の中に不活性ガスを入れる工程と、前記不活性ガスの少なくとも一部をイオン化する高周波エネルギーを前記処理容器の中に与える工程と、前記処理容器の中にエッチングガスを導入する工程と、そのエッチングガスをプラズマ化する工程と、前記エッチングガスのプラズマにより、前記処理容器の中で前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。
- 10

- 15 本発明の第 27 の観点によれば、処理容器の中にあるサセプタに、エッチング対象層とこのエッチング対象層を覆い開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を載置する工程と、前記処理容器内で前記マスク層表面に Si 含有層を形成する工程と、前記処理容器内にエッチングガスを導入する工程と、前記エッチングガスをプラズマ化する工程と、前記処理容器の中で、前記エッチングガスのプラズマにより、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。
- 20

- 25 本発明の第 28 の観点によれば、表面の少なくとも一部が Si である部材と、第 1 電極と、この第 1 電極と対向位置にある第 2 電極とが内部に設けられた処理容器を準備する工程と、前記処理容器内の前記第 1 電極に、エッチング対象層とこのエッチング対象層を覆い開口パターンが

形成されたマスク層とを有する被処理体を載置する工程と、前記処理容器内に不活性ガスを導入する工程と、前記第 1 電極に高周波電力を印加する工程と、前記第 2 電極に高周波電力を印加する工程と、前記処理容器の中にエッチングガスを導入する工程と、前記処理容器の中で、前記  
 5 高周波電力によりプラズマ化されたエッチングガスにより、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

本発明の第 29 の観点によれば、処理容器の中にあるサセプタに、エッチング対象層とこのエッチング対象層を覆い開口パターンが形成された  
 10 た ArF フォトレジストまたは F2 フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を載置する工程と、前記処理容器の中に Si 化合物を含むエッチングガスを導入する工程と、前記エッチングガスをプラズマ化する工程と、前記処理容器の中で、前記エッチングガスのプラズマにより、前記フォトレジスト層の開口パターンを通して前記エッ  
 15 チング対象層をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法が提供される。

#### 図面の簡単な説明 (Brief Description of the Several views of the Drawing)

図 1 は、本発明のプラズマ処理方法が実施可能なプラズマ処理装置の  
 20 一例を示す断面図、

図 2 は、本発明のプラズマ処理方法が実施可能なプラズマ処理装置の他の例を示す断面図、

図 3、本発明の第 1 の実施形態の実施に用いる被処理体を模式的に示す断面図、

25 図 4 A、4 B は、本発明の第 2 の実施形態の実施に用いる被処理体の状態を工程順に模式的に示す断面図、



図 5 A、5 B は、本発明の第 3 の実施形態の実施に用いる被処理体を状態を工程順に模式的に示す断面図、

図 6 A、6 B、6 C は、本発明の第 4 の実施形態の実施に用いる被処理体の状態を工程順に模式的に示す断面図、

5 図 7 A、7 B、7 C は、本発明の第 5 の実施形態の実施に用いる被処理体の状態を工程順に模式的に示す断面図、

図 8 は、本発明の第 5 の実施形態の一連の工程を示すフローチャート、

図 9 A、9 B、9 C は、本発明の第 5 の実施形態の変形例の実施に用いる被処理体の状態を工程順に模式的に示す断面図、

10 図 10 は、本発明の第 5 の実施形態の変形例における一連の工程を示すフローチャート、

図 11 A、11 B は、本発明の第 5 の実施形態の実施例におけるプラズマ処理の効果を示すチャート、

15 図 12 は、本発明の第 6 の実施形態の実施に用いる被処理体を模式的に示す断面図、

図 13 A、13 B は、本発明の第 7 の実施形態の実施に用いる被処理体の状態を工程順に模式的に示す断面図、

図 14 A、14 B は、本発明の第 8 の実施形態の実施に用いる被処理体の状態を工程順に模式的に示す断面図、

20 図 15 は、本発明の第 9 の実施形態の実施に用いる被処理体を模式的に示す断面図、

図 16 A、16 B は、本発明の第 10 の実施形態の実施に用いる被処理体の状態を工程順に模式的に示す断面図である。

## 25 発明の詳細な説明 (Detailed Description of the Invention)

以下、添付図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

図 1 は、本発明のプラズマ処理方法が実施可能なプラズマ処理装置の一例を示す断面図である。

このプラズマ処理装置 1 は、処理容器 2 を有する。処理容器 2 は金属、例えば、表面が酸化処理されたアルミニウムにより形成されていて、保安接地されている。処理容器 2 内の底部には絶縁体 3 を介して、平行平板電極の下部電極として機能するサセプタ 5 が設けられている。このサセプタ 5 には、ハイパスフィルタ (H P F) 6 が接続されており、さらに、整合器 5 1 を介して第 2 の高周波電源 5 0 が接続されている。サセプタ 5 の上には静電チャック 1 1 が設けられ、その上には半導体ウエハ等の被処理体 W が載置される。

静電チャック 1 1 は、絶縁体間に電極 1 2 が介在された構成をしており、電極 1 2 に接続された直流電源 1 3 から直流電圧を印加することにより、被処理体 W を静電吸着する。そして、被処理体 W を囲むようにアルミナ、S i や S i O<sub>2</sub> 等からなるフォーカスリング 1 5 が配置されていて、エッチングの均一性を向上させている。

また、サセプタ 5 の上方には、サセプタ 5 と対向するように S i 、 S i O<sub>2</sub> やアモルファスカーボン等からなるシャワーヘッド状の上部電極板 2 4 が支持体 2 5 に支持されて設けられている。上部電極板 2 4 と支持体 2 5 でサセプタ 5 に対向する平行平板電極の上部電極 2 1 を構成している。上部電極 2 1 には、ローパスフィルター 4 2 が接続されており、さらに整合器 4 1 を介して第 1 の高周波電源 4 0 が接続されている。

上部電極 2 1 の上面の中央にはガス導入口 2 6 が設けられ、このガス導入口 2 6 にはガス供給管 2 7 が接続されており、このガス供給管 2 7 には、ガス導入口 2 6 側から順に、バルブ 2 8、マスフローコントローラ 2 9、処理ガス供給源 3 0 が接続されている。この処理ガス供給源 3 0 からは所定の処理ガスが供給される。

一方、処理容器 2 の底部には排気管 3 1 が接続されており、この排気管 3 1 には排気装置 3 5 が接続されている。また、処理容器 2 の側壁にはゲートバルブ 3 2 があり、被処理体 W が、隣接するロードロック室（図示せず）との間で搬送されるようになっている。

- 5      このように構成される装置においては、まず、ゲートバルブ 3 2 を開放して、被処理体 W を処理容器 2 内に搬入し、静電チャック 1 1 上に配置する。次いで、ゲートバルブ 3 2 を閉じ、排気装置 3 5 によって処理容器 2 内を減圧した後、バルブ 2 8 を開放し、エッチングガス供給源 3 0 から所定の処理ガスを供給し処理容器 2 内の圧力を所定の値とする。
- 10      この状態で第 1、第 2 の高周波電源 4 0、5 0 から高周波電力を供給して処理ガスをプラズマ化し、被処理体 W の所定の膜に対するプラズマ処理（耐プラズマ性向上処理またはプラズマエッチング）を実施する。
- 15      この場合に、第 1、第 2 の高周波電源 4 0、5 0 から高周波電力を供給するタイミングの前後に、静電チャック 1 1 内の電極 1 2 に直流電圧を印加して、被処理体 W を静電チャック 1 1 上に静電吸着させ、この状態で所定のプラズマ処理を実施する。

図 2 は、本発明が実施されるプラズマ処理装置の他の例を示す断面図である。

- 20      このプラズマエッチング装置 6 1 は、処理容器 6 2 を有する。処理容器 6 2 は小径の上部 6 2 a と大径の下部 6 2 b とからなる段つき円筒状をなし、金属、例えば、表面が酸化処理されたアルミニウムにより形成されていて接地されている。処理容器 6 2 内の底部には絶縁体 6 3 を介して、平行平板電極の下部電極として機能する導電性材料、例えば表面が酸化処理されたアルミニウムからなるサセプタ 6 5 が設けられている。
- 25      サセプタ 6 5 の上には静電チャック 7 1 が設けられ、その上には半導体ウエハ等の被処理体 W が載置される。

静電チャック 7 1 は、絶縁体間に電極 7 2 が介在された構成をしており、電極 7 2 に接続された直流電源 7 3 を印加することにより、被処理体 W を静電吸着する。そして、被処理体 W を囲むように Si や SiO<sub>2</sub> 等からなるフォーカスリング 7 5 が配置されていて、エッチングの均一性を向上させている。

また、サセプタ 6 5 の上方には、サセプタ 6 5 と対向するようにシャワーヘッド状の Si 等からなる上部電極板 8 1 が処理容器 6 2 の上部 6 2 a に支持されて設けられている。処理容器 6 2 がサセプタに対向する平行平板型電極としても機能している。処理容器 6 2 の上部 6 2 a の周囲には、マルチポールリング磁石 8 2 が回転可能に設けられている。

処理容器 6 2 の上面の中央にはガス導入口 8 6 が設けられ、このガス導入口 8 6 にはガス供給管 8 7 が接続されており、このガス供給管 8 7 には、ガス導入口 8 6 側から順に、バルブ 8 8、マスフローコントローラ 8 9、処理ガス供給源 9 0 が接続されている。この処理ガス供給源 9 0 からは所定の処理ガスが供給される。

一方、処理容器 6 2 の底部には排気管 9 1 が接続されており、この排気管 9 1 には排気装置 9 5 が接続されている。また、処理容器 6 2 の側壁にはゲートバルブ（図示せず）が設けられており、被処理体 W が、隣接するロードロック室（図示せず）との間で搬送されるようになっている。

下部電極であるサセプタ 6 5 には、整合器 1 0 0 を介して第 1 の高周波電源 1 0 1 と第 2 の高周波電源 1 0 2 が接続されている。第 1、第 2 の高周波電源 1 0 1、1 0 2 の周波数はそれぞれ例えば 1 0 0 MHz と 3. 2 MHz である。

このように構成される装置においては、まず、ゲートバルブ（図示せず）を開放して、被処理体 W を処理容器 6 2 内に搬入し、静電チャック 7 1 上に配置する。次いで、ゲートバルブを閉じ、排気装置 9 5 によっ

て処理容器 6 2 内を減圧した後、バルブ 8 8 を開放し、エッチングガス供給源 9 0 から所定の処理ガスを供給し処理容器 6 2 内の圧力を所定の値とする。

- この状態で第 1、第 2 の高周波電源 1 0 1、1 0 2 から高周波電力を供給して処理ガスをプラズマ化し、被処理体 W の所定の膜に対するプラズマ処理（耐プラズマ性向上処理またはプラズマエッチング）を実施する。この場合に、第 1、第 2 の高周波電源 1 0 1、1 0 2 から高周波電力を供給するタイミングの前後に、静電チャック 7 1 内の電極 7 2 に直流電圧を印加して、被処理体 W を静電チャック 7 1 上に静電吸着させ、この状態で所定のプラズマ処理を実施する。

次に、本発明のプラズマ処理方法の実施形態について説明する。

（第 1 の実施形態）

- ここでは、図 1 に示すプラズマ処理装置 1 を用いて、図 3 に示すような、エッチング対象層である  $\text{SiO}_2$  膜 1 2 1 とこれを覆うマスク層である Ar F フォトレジストまたは F 2 フォトレジストからなるフォトレジスト層 1 2 2 とを有する被処理体 W にプラズマ照射して、フォトレジスト層 1 2 2 の耐プラズマ性を向上させる工程と、この工程の後にフォトレジスト層 1 2 2 をマスクとしてエッチング対象層 1 2 1 をプラズマエッチングする工程とを実施する。

- Ar F フォトレジストや F 2 フォトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィンー無水マレイン酸樹脂、メタクリル酸樹脂等を使用することができる。

- まず、ゲートバルブ 3 2 を開放して、被処理体 W を処理容器 2 内に搬入し、静電チャック 1 1 上に配置する。次いで、ゲートバルブ 3 2 を閉じ、排気装置 3 5 によって処理容器 2 内を減圧した後、バルブ 2 8 を開放し、処理ガス供給源 3 0 から処理ガス、例えば  $\text{H}_2$  を供給し、処理容器 2 内の圧力を所定の値、好ましくは 1 3 . 3 Pa ( 1 0 0 m T o r

r) 以下、例えば  $6.7 \text{ Pa}$  ( $50 \text{ Torr}$ ) とする。この状態で、上部電極 21 と下部電極であるサセプタ 5 に高周波電力を印加し、処理ガスをプラズマ化して被処理体 W 中のフォトレジス層 122 にプラズマ照射する。このとき、上下電極に高周波電力を印加するタイミングの前後に、直流電源 13 を静電チャック 11 内の電極 12 に印加して、被処理体 W を静電チャック 11 上に静電吸着させる。

$\text{H}_2$  のプラズマに代えて、 $\text{H}_2$  と  $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$  などの不活性ガスとを含む処理ガスのプラズマや、他の H を有する物質のプラズマ、H を有する物質と他の物質、例えば不活性ガスとを含む処理ガスのプラズマを照射してもよい。他の H を有する物質としては例えば  $\text{NH}_3$  を挙げることができる。これらのガスの照射によって、有機層であるフォトレジスト層 122 の耐プラズマ性が向上する。詳細なメカニズムは必ずしも明確ではないが、H を有するプラズマが有機層であるフォトレジスト層 122 の架橋反応を促進したり、 $\text{C}-\text{O}$  結合や  $\text{C}-\text{H}$  結合が  $\text{C}-\text{C}$  結合に変わることによって化学的結合が強化され、耐プラズマ性を向上させているものと考えられる。H を有する物質としては、取扱いが容易であることから上記  $\text{H}_2$  や  $\text{NH}_3$  が好ましい。 $\text{NH}_3$  は N を有する物質でもあるが、処理ガスとして他の N を有する物質、例えば  $\text{N}_2$  を含んでいてもよい。 $\text{N}_2$  も取扱いが容易であるという利点がある。処理ガスとして N を有する物質を用いることによってもフォトレジスト層 122 の耐プラズマ性が向上するから H を有する物質を用いずに N を有する物質を用いてもよい。この場合の耐プラズマが向上する詳細なメカニズムは必ずしも明確ではないが、N と  $\text{ArF}$  フォトレジスト中の C とが結合して、 $\text{ArF}$  フォトレジスト表面に  $\text{CN}$  系の保護膜ができ、 $\text{ArF}$  フォトレジストの耐プラズマ性が向上するものと考えられる。処理ガスに  $\text{N}_2$  等の N を有する物質が含まれている場合に、さらに H を有する物質が

含まれていることが好ましい。Hの存在によりNとCとの結合が促進されると考えられるからである。Hを有する物質としては、 $H_2$ 、 $CHF_3$ 、 $CH_2F_2$ 、 $CH_3F$ の中から選択される1以上を使用することができる。

- 5      以上のようにして所定の時間だけプラズマを照射した後、処理ガスの供給および高周波電力の印加を停止する。

- この後、処理容器2内の圧力をエッチング工程に適した所定の値、例えば2.0 Pa (15 mTorr) とし、処理ガス供給源30からエッチングガスを供給する。エッチングガスとしてはフロロカーボンを含む
- 10    ガス、例えば $C_5F_8$ を含むものが好ましい。具体的な例としては $C_5F_8 + O_2 + Ar$ を挙げることができる。エッチング対象部が $SiO_2$ 層であり、エッチングガスが $C_5F_8$ を含むガスの場合には、エッチング対象部である $SiO_2$ 膜121の有機層であるフォトレジスト層122に対する選択比（エッチング対象部のエッチングレート／有機層のエッチ
- 15    ングレート）が高い。 $C_5F_8$ の中でもより選択比の高い直鎖 $C_5F_8$ が好ましく、その中でも特に1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンチン（以下「2- $C_5F_8$ 」と記載する。）を用いた場合に、上記選択比は極めて大きくなる。また、エッチングガスとしては $C_4F_6$ を含むものも好適である。 $C_4F_6$ を用いることにより、エッチ
- 20    ング工程で $ArF$ フォトレジスト上にポリマーが堆積されるため、フォトレジストの目減りがなく、所望の開口形状を維持したままエッチングホールを形成することができる。

- このようにエッチングガスを流すと同時に、上部電極21と下部電極であるサセプタ5に高周波電力を印加してエッチングガスをプラズマ化
- 25    して、そのプラズマにより、フォトレジスト層122をマスクとして $SiO_2$ 膜121をエッチングする。

エッチング中に、所定の発光強度を終点検出器（図示せず）によって検出し、これに基づいてエッチングを終了する。

なお、エッチング対象部は、 $\text{SiO}_2$ 膜に限るものではなく、 $\text{TEOS}$ 、 $\text{BPSG}$ 、 $\text{PSG}$ 、 $\text{SOG}$ 、熱酸化膜、 $\text{HTO}$ 、 $\text{FSG}$ 、有機系酸化 $\text{Si}$ 膜、 $\text{CORAL}$ （ノベラス社）等の酸化膜（酸素化合物）や低誘電体有機絶縁膜等のエッチングに適用可能である。この場合に、エッチング対象部の材質によっては、エッチングガスとして、処理ガスに別のガスを添加しただけのガスを使用することができる。このように処理ガスのプラズマを照射する工程の後に別のガスを添加するだけでエッチングすることができれば、プラズマ放電を維持したまま、処理ガスのプラズマを照射する工程とエッチングする工程とを連続で行うことが可能である。具体例としては、処理ガスのプラズマを照射する工程で、処理ガスとして $\text{H}_2$ を用い、その後、エッチングガスとして $\text{H}_2$ と $\text{CF}_4$ と $\text{Ar}$ の混合ガスを用いて、エッチング対象部として例えば有機酸化膜をエッチングする工程を実施することが挙げられる。

また、 $\text{ArF}$ フォトリソストや $\text{F}_2$ フォトリソストのような耐プラズマ性の低いフォトリソスト材料に限らず、これらの代わりに他の有機フォトリソスト層でもよく、さらには、フォトリソストに限らず他の有機層であってもよい。プラズマ処理装置の構成も図1のものに限るものではない。

次に、上記第1の実施形態に係る方法の実施例について説明する。

ここでは、プラズマを照射する工程での諸条件としては、処理容器内圧力を $6.7\text{ Pa}$ （ $50\text{ mTorr}$ ）とし、処理ガス $\text{H}_2$ の流量を $0.05\sim 0.2\text{ L/min}$ （ $50\sim 200\text{ sccm}$ ）とし、照射時間を $30\text{ 秒}$ とし、上部電極には $60\text{ MHz}$ の周波数の高周波電力を $500\sim 1000\text{ W}$ のパワーで印加し、下部電極には高周波電力を印加しなかった。



また、エッチング工程での諸条件としては、処理容器内圧力を2.0 Pa (15 Torr) とし、エッチングガス  $C_5F_8$ 、Ar、 $O_2$  の流量をそれぞれ0.015 L/min (15 sccm)、0.38 L/min (380 sccm)、0.019 L/min (19 sccm) とし、

5 上部電極には60 MHz の周波数の高周波電力を2170 Wのパワーで印加し、下部電極には2 MHz の周波数の高周波電力を1550 Wのパワーで印加した。

このような実施例と、プラズマを照射する工程を省略した比較例とで、エッチング工程での  $SiO_2$  膜の Ar F フォトレジストマスクに対する

10 選択比 ( $SiO_2$  膜のエッチングレート / Ar F フォトレジストマスクのエッチングレート) を比較した。被処理体 W の測定箇所4点全てについて、実施例のようにプラズマ照射を行うことにより、プラズマ照射を行わない比較例に比べて上記選択比が上昇した。上昇率は6～19%だった。

#### 15 (第2の実施形態)

ここでは、上記プラズマエッチング装置1を用いて、図4Aのような  $SiO_2$  膜131と、この  $SiO_2$  膜131を覆う反射防止膜132と、この反射防止膜132を覆う Ar F フォトレジストまたは F2 フォトレジストからなるフォトレジスト層133を有する被処理体 W に対して、

20 フォトレジスト層133のパターン開口を通して反射防止膜132をエッチングするとともに、フォトレジスト層133の耐プラズマ性を向上させる第1エッチング工程 (図4A) と、この工程の後のフォトレジスト層133を通して  $SiO_2$  膜131をプラズマエッチングする第2エッチング工程 (図4B) を実施する。

25 まず、被処理体 W を処理容器2内に搬入・配置し、処理ガス供給源30から第1エッチングガスを兼ねた処理ガス、例えば  $N_2$  と  $H_2$  を供給

するとともに、処理容器 2 内の圧力を所定の値、例えば  $1.07 \text{ Pa}$  ( $800 \text{ mTorr}$ ) にする。この際の処理容器内圧力は  $1.07 \sim 1.60 \text{ Pa}$  ( $800 \sim 1200 \text{ mTorr}$ ) が好ましい。 $1.07 \text{ Pa}$  より低いとフォトレジスト層 133、特にパターン開口の肩部もエッチングされて  
5 しまうからであり、 $1.60 \text{ Pa}$  より大きいと開口部分のエッチングが進行しないからである。第 1 エッチングガスを兼ねた処理ガスとしては、 $\text{N}$  を含むガス、例えば  $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$  を用いることができ、その他に  $\text{H}$  を含むガス、例えば、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{F}$  の中から選択される 1 以上を使用することができる。

- 10 次いで、上下部電極に高周波電力を印加し、第 1 エッチングガスをプラズマ化して、フォトレジスト層 133 をマスクとして反射防止膜 132 をエッチングする。反射防止膜としては、アモルファスカーボンや有機系高分子材料使用することができる。このエッチングは、同時にフォトレジスト層 133 の耐プラズマ性を向上させる処理も兼ねている。所  
15 定の時間だけエッチングしたところで第 1 エッチングを終了する。

このように処理ガスとエッチングガスを同じにすることで、フォトレジスト層 133 にプラズマを照射する工程と反射防止層 132 をエッチングする工程との間のガス切り替えが不要となり短時間での処理ができ、スループットの向上を図ることができる。また、反射防止層 132 のエ  
20 ッチングの際に  $\text{ArF}$  フォトリソグの耐プラズマ性向上処理ができるので、そのための余分な装置や空間が不要である。

- 次いで、処理ガス（第 1 エッチングガス）をエッチングガス（第 2 エッチングガス）に切り替えて、第 1 エッチングと同様に、フォトレジスト 133 を通して  $\text{SiO}_2$  膜 131 をプラズマエッチングする第 2 エ  
25 ッチングを行う。この際のエッチングガスとしては、第 1 の実施形態と同様、フロロカーボンを含むガス、例えば  $\text{C}_5\text{F}_8$  を含むものが好ましい。

具体的な例としては $C_5F_8 + O_2 + CO + Ar$ を挙げることができる。

$C_5F_8$ の中でも、直鎖 $C_5F_8$ が好ましく、特に2- $C_5F_8$ が好ましい。  
エッチングガスに用いるフロロカーボンとしては $C_4F_6$ も好適である。

なお、この第2の実施形態においても、エッチング対象部は、 $SiO_2$ 膜に限るものではなく、TEOS、BPSG、PSG、SOG、熱酸化膜、HTO、FSG、有機系酸化 $Si$ 膜、CORAL（ノベラス社）等の酸化膜（酸素化合物）や低誘電体有機絶縁膜等のエッチングに適用可能である。また、 $ArF$ フォトレジストや $F2$ フォトレジストのような耐プラズマ性の低いフォトレジスト材料に限らず、他の有機フォトレジスト層でもよく、さらには、フォトレジストに限らず他の有機層であってもよい。プラズマ処理装置の構成も図1のものに限るものではない。

次に、上記第2の実施形態に係る方法の実施例について説明する。

ここでは、第1エッチングの諸条件としては、処理容器内圧力を107 Pa（800 Torr）とし、処理ガス（第1エッチングガス） $N_2$ 、 $H_2$ の流量をそれぞれ0.6 L/min（600 sccm）とし、上部電極には60 MHzの周波数の高周波電力を1000 Wのパワーで印加し、下部電極には2 MHzの周波数の高周波電源を300 Wのパワーで印加した。第2エッチングの諸条件としては、エッチングガスが1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-シクロ-1-ペンテン（以下「 $c-C_5F_8$ 」と記載する。）を含むガスの場合（実施例2-1）には、処理容器内圧力を2.0 Pa（15 Torr）とし、エッチングガス $c-C_5F_8$ 、 $Ar$ 、 $O_2$ の流量をそれぞれ0.015 L/min（15 sccm）、0.38 L/min（380 sccm）、0.019 L/min（19 sccm）とし、上部電極には周波数60 MHz、パワー2170 Wで、下部電極には周波数2 MHz、パワー1550 Wで高周波電力を印加し、エッチングガスが2- $C_5F_8$ を含むガスの場

合（実施例 2-2）には、処理容器内圧力を 2.7 Pa（20 mTorr）とし、エッチングガス 2-C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>、Ar、O<sub>2</sub>、CO の流量をそれぞれ 0.027 L/min（27 sccm）、0.5 L/min（500 sccm）、0.027 L/min（27 sccm）、0.05 L/min（50 sccm）とし、上部電極には周波数 60 MHz、パワー 1600 W で、下部電極には周波数 2 MHz、パワー 2000 W で高周波電力を印加した。

これに対して、処理ガスが ArF フォトリソの耐プラズマ性の向上作用がないと思われる CF<sub>4</sub> で第 1 エッチングを行った後、実施例 2-1 と同様にして c-C<sub>5</sub>F<sub>8</sub> を含むガスで第 2 エッチングを行ったものを比較例 2-1 とし、実施例 2-2 と同様にして 2-C<sub>5</sub>F<sub>8</sub> を含むガスで第 2 エッチングを行ったものを比較例 2-2 とした。結果を表 1 に示す。

表 1

	処理ガス	エッチングガス	第2エッチング工程での、SiO <sub>2</sub> のエッチングレート／ArF フォトリソのエッチングレート
実施例2-1	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	c-C <sub>5</sub> F <sub>8</sub> 含有ガス	8.3
比較例2-1	CF <sub>4</sub>	c-C <sub>5</sub> F <sub>8</sub> 含有ガス	6.3
実施例2-2	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	2-C <sub>5</sub> F <sub>8</sub> 含有ガス	63.3
比較例2-2	CF <sub>4</sub>	2-C <sub>5</sub> F <sub>8</sub> 含有ガス	22.5

表 1 に示すように、反射防止膜をエッチングする第 1 エッチング工程で、N<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> との混合ガスのプラズマを用いたことにより、ArF フォトリソ膜の耐プラズマ性が向上し、その後の SiO<sub>2</sub> 膜をエッチングする第 2 エッチング工程で、SiO<sub>2</sub> 膜の ArF フォトリソ膜に対する選択比（SiO<sub>2</sub> のエッチングレート／ArF フォトリソのエッチングレート）が高くなることが確認された。

## (第3の実施形態)

ここでは、図2に示すプラズマエッチング装置61を用いて、図5Aのような、エッチング対象層である $\text{SiO}_2$ 膜141と、この $\text{SiO}_2$ 膜141を覆う反射防止膜142と、この反射防止膜142を覆うAr FフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層143を有する被処理体Wに対して、プラズマによりフォトレジスト層143の耐プラズマ性を向上させるとともにフォトレジスト層143の開口パターン143aを通して反射防止膜142をエッチングする工程(図5A)と、この工程の後のフォトレジスト層143を通して $\text{SiO}_2$ 膜141をプラズマエッチングする工程(図5B)を実施する。

この実施形態においてもAr FフォトレジストおよびF2フォトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂を使用することができる。反射防止層としては、有機系高分子材料やアモルファスカーボンを使用することができる。

まず、図示しないゲートバルブを開放して、被処理体Wを処理容器62内に搬入し、静電チャック71上に配置する。次いで、ゲートバルブを閉じ、排気装置95によって処理容器62内を減圧した後、バルブ88を開放し、処理ガス供給源90から処理ガス、例えば $\text{H}_2$ を供給し、処理容器62内の圧力を所定の値とする。処理ガスは $\text{H}_2$ のみであってもよいし、Ar等の希釈ガスを例えば $\text{H}_2$ と同流量程度添加してもよい。処理ガスとして $\text{H}_2$ の代わりに他のHを有する物質を用いてもよい。

この状態で第1、第2の高周波電源101、102から高周波電力を供給し、処理ガスをプラズマ化させて被処理体Wに作用させる。このとき、高周波電力を供給するタイミングの前後に、直流電源73を静電チャック71内の電極72に印加して、被処理体Wを静電チャック71上

に静電吸着させる。

以上のようにして、所定時間プラズマ処理を行って、フォトレジスト層 1 4 3 の耐プラズマ性を向上させるとともに反射防止層 1 4 2 をエッチングするが、この際の処理容器 6 2 内の圧力は 1 3 . 3 P a ( 1 0 0  
5 m T o r r ) 以下とすることが好ましい。このように低圧にして H を含む処理ガスのプラズマをマスク層であるフォトレジスト層 1 4 3 に照射するとその表面が改質されてマスク層の耐プラズマ性が向上する。フォトレジスト層 1 4 3 の耐プラズマ性を向上させることにより、この後、フォトレジスト層 1 4 3 の開口パターン 1 4 3 a を介してエッチング対象層をプラズマエッチングエッチングする際にエッチング対象層のマスク層に対する選択比、すなわち、エッチング対象層のエッチングレート／マスク層のエッチングレートを高くすることができる。また、このエッチング工程でプラズマによってマスク層であるフォトレジスト層 1 4  
10 3 に筋や溝が入ることを防止することができる。さらに、マスク層であるフォトレジスト層 1 4 3 の開口部が拡大するのを抑えることができる。マスク層であるフォトレジスト層 1 4 3 の耐プラズマ性が向上する詳細なメカニズムは必ずしも明確ではないが、フォトレジスト層 1 4 3 の表層に H ラジカルが作用してフォトレジスト層内から C H <sub>4</sub> 等のガスを引き抜くことで、マスク層内の炭素間同士の化学結合がより強力なものに変化するためと考えられる。なお、処理ガスには N を有する物質を含まない方が好ましい。処理ガス中に N を有する物質が含まれると、マスク層の側壁表面を C と N を主成分とする保護膜が覆ってしまい、耐プラズマ性を向上させる作用があると考えられている H ラジカルが側壁表面から内部に浸透できなくなってしまう、マスク層の側壁表面の耐プラズ  
20 マ性向上が厚い幅に渡ってできなくなるからである。処理におけるフォトレジスト層 1 4 3 へのダメージをより緩和する観点から、処理圧力は

8～30mTorrであることが好ましい。

また、第1の高周波電源101からサセプタ65にプラズマ形成用の高周波電力を供給していることによってもマスク層であるフォトリジスト層143の耐プラズマ性が向上する。この際の周波数は100MHz  
5 以上が好ましい。また、サセプタ65に第2の高周波電源102から上記のものとは別の高周波電力、好ましくは周波数が3MHz以上のものを供給することでプラズマ中の活性種、特にイオンを制御することができる。この別の高周波電力は100W以下であることが好ましい。低圧・低電力（低バイアス）の雰囲気下で処理することでマスク層であるフ  
10 ォトリジスト層143へのダメージを最小限にすることができるからである。また、低圧、低電力（低バイアス）の雰囲気下ではフォトリジスト層143の側壁からも内部までHラジカルが浸透するため、フォトリジスト層143の側壁表面から内部にかけての厚い部分で耐プラズマ性の向上を図ることができる。フォトリジスト層143は有機材料であり炭素  
15 を含有するのでこのような表面改質作用が著しいからである。また、フォトリジスト層143を構成するArFフォトリジストやF2フォトリジストについては、耐プラズマ性向上処理の前後でかなり耐プラズマ性が変化するため、微細加工の際にこのような処理を適用すると効果が絶大である。また、このような耐プラズマ性向上処理と同時に、エッチ  
20 グ対象層のエッチングのために必要な反射防止層142をエッチングするので、マスク層であるフォトリジスト層143をほとんどエッチングすることなく反射防止層142をエッチングすることができる。

このとき、上述のようにサセプタ65に100MHz以上の周波数の高周波電力を供給することで処理容器62内のH<sub>2</sub>が解離し様々な活性  
25 種となり、その活性種の中で主にHラジカルがマスク層であるフォトリジスト層143の耐プラズマ性向上に寄与し、主にHラジカルとイオン

が反射防止層 142 のエッチングに寄与する。これらの活性種の寄与バランスが優れているためマスク層であるフォトレジスト層 143 の耐プラズマ性を向上させながら同時に反射防止層 142 を有効にエッチングすることができる。さらに、サセプタ 65 に第 2 の高周波電源 102 から 3 MHz 以上の周波数の高周波電源から高周波電力を供給することでこの活性種中のイオンの動きを制御することができる。

次に、上記処理ガスをエッチング対象層である  $\text{SiO}_2$  膜 141 をエッチングするためのエッチングガス、例えば  $\text{C}_4\text{F}_6$  と  $\text{O}_2$  と  $\text{Ar}$  の混合ガスのようなフロロカーボンを含むガスを供給し、第 1 および第 2 の高周波電源からサセプタ 65 に高周波電力を印加して上記処理ガスをプラズマ化し、そのプラズマによりフォトレジスト層 143 をマスクとして  $\text{SiO}_2$  膜 141 をエッチングする。

エッチング中に、所定の発光強度を終点検出器（図示せず）によって検出し、これに基づいてエッチングを終了する。

15     なお、本実施形態においても、エッチング対象部は、 $\text{SiO}_2$  膜に限るものではなく、TEOS、BPSG、PSG、SOG、熱酸化膜、HTO、FSG、有機系酸化  $\text{Si}$  膜、CORAL（ノベラス社）等の酸化膜（酸素化合物）や低誘電体有機絶縁膜等のエッチングに適用可能である。また、 $\text{ArF}$  フォトレジストや  $\text{F}2$  フォトレジストのような耐プラズマ性の低いフォトレジスト材料に限らず、他の有機フォトレジスト層でもよく、さらには、フォトレジストに限らず他のマスク層であってもよい。プラズマ処理装置の構成も図 2 のものに限るものではない。

次に、本実施形態に基づく実施例について説明する。

ここでは、まず、チャンバー内圧力を  $1.07 \text{ Pa}$  ( $8.0 \text{ mTorr}$ )、 $4.00 \text{ Pa}$  ( $30 \text{ mTorr}$ )、 $13.3 \text{ Pa}$  ( $100 \text{ mTorr}$ ) の 3 通りとし、処理ガス供給源から処理ガスとして  $\text{H}_2$  を供給した。第



1 および第2の高周波電源の周波数はそれぞれ100MHz、3.2MHzとし、その電力を2400W、500Wとした。また、第2の高周波電源から電力を供給しない場合(=0W)についても評価した。評価はマスク層の断面状態を顕微鏡(SEM)で観測して行った。

5     その結果、圧力が1.07Pa(8.0mTorr)、4.00Pa(30mTorr)のときはマスク層への筋入り・溝入りや開口部の拡大はほとんどなかった。圧力が13.3Pa(100mTorr)のときにはマスク層への筋入り・溝入りや開口部の拡大は余りなかった。圧力が高くなると筋入り・溝入りが起きやすくなっていた。

10    また、第2の高周波電源から供給される電力については、0Wのときが500Wのときに比べてマスク層への筋入り・溝入りや開口部の拡大が少なかった。これらの結果等から考慮すれば、第2の高周波電源から供給される電力は100W以下が好ましい。

15    さらに、圧力を1.07Pa(8.0mTorr)に固定して、H<sub>2</sub>の流量を50mL/min(sccm)、100mL/min(sccm)、120mL/min(sccm)、200mL/min(sccm)と変化させたところ、流量が少ないときの方がマスク層への筋入り・溝入りや開口部の拡大が少なかった。

20    この後のエッチング対象層であるSiO<sub>2</sub>膜をエッチングする工程では、処理容器内にエッチングガスとしてC<sub>4</sub>F<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>とArの混合ガスを用い、処理容器内の圧力を6.66Pa(50mTorr)とし、サセプタ65に供給する高周波電力は第1の高周波電源からは600W、第2の高周波電源からは1800Wとした。第1の高周波電源からの高周波電力の供給によりエッチングガスはプラズマ化し、エッチング対象層  
25    であるSiO<sub>2</sub>膜がエッチングされた。終点検出法等によってエッチングを終了した後、同様にSEM観察を行った結果、エッチング対象層の

プラズマエッチング終了後においても、マスク層の大幅減少、マスク層への筋入り・溝入りやマスク層の開口部の拡大は余りなかった。これにより、本発明によるマスク層の耐プラズマ性の向上効果が、エッチング対象層のプラズマエッチング後にも持続されていることが分かった。

5 (第4の実施形態)

ここでは、上記図1に示すプラズマ処理装置1を用いて、図6Aのような、エッチング対象層である $\text{SiO}_2$ 層151と、これを覆う反射防止層152と、反射防止層152を覆う開口パターン153aが形成されたマスク層であるArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層153を有する被処理体Wに対して、フォトレジスト層153の開口パターンを介して反射防止膜152をエッチングする工程と、 $\text{SiO}_2$ 層151をエッチングする工程とを実施する。

この実施形態においてもArFフォトレジストおよびF2フォトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂を使用することができる。反射防止層としては、有機系高分子材料やアモルファスカーボンを使用することができる。

本実施形態においては、このようなエッチング工程を、フォトレジスト層153の開口パターン153aを通して反射防止膜152をプラズマエッチングする第1エッチング工程と、フォトレジスト層153の開口パターンを通して $\text{SiO}_2$ 層151を途中までエッチングする第2エッチング工程と、第2エッチング工程の後に $\text{SiO}_2$ 層151をさらにエッチングする第3エッチング工程の3段階で行う。これらのうち第2エッチング工程は $\text{SiO}_2$ 層151の初期エッチング工程として行われ、第3エッチング工程は $\text{SiO}_2$ 層151の主エッチング工程として行われる。

まず、ゲートバルブ 3 2 を開放して、被処理体 W を処理容器 2 内に搬入し、静電チャック 1 1 上に配置する。次いで、ゲートバルブ 3 2 を閉じ、排気装置 3 5 によって処理容器 2 内を減圧した後、バルブ 2 8 を開放し、エッチングガス供給源 3 0 から  $H_2$  を供給し、処理容器 2 内の圧力を所定の値とする。この状態で第 1、第 2 の高周波電源 4 0、5 0 から高周波電力を供給し、 $H_2$  をプラズマ化して被処理体 W に作用させフォトレジスト層 1 5 3 の開口パターンを通して反射防止層 1 5 2 をエッチングする（第 1 のエッチング；図 6 A）。一方、第 1、第 2 の高周波電源 4 0、5 0 から高周波電力を供給するタイミングの前後に、直流電源 1 3 を静電チャック 1 1 内の電極 1 2 に印加して、被処理体 W を静電チャック 1 1 上に静電吸着させる。エッチング中に、所定の発行強度を終点検出器（図示せず）によって検出し、これに基づいて高周波電力の供給を停止し第 1 エッチング工程を終了する。

次いで、同一処理容器内または別の処理容器内に第 1 エッチング工程と同様にして  $CF_4$  と  $H_2$  の混合ガスを供給し、フォトレジスト層 1 5 3 の開口パターンを通して  $SiO_2$  層 1 5 1 を途中までエッチングする（第 2 エッチング工程；図 6 B）。所定のエッチング時間、例えば 6 0 秒が経過したらこの第 2 エッチング工程を終了する。その後、同一処理容器内または別の処理容器内に第 2 エッチング工程と同様にして第 2 エッチング工程とは異なるガス、例えば直鎖  $C_5F_8$  と  $O_2$  と Ar の混合ガスを供給し、 $SiO_2$  層 1 5 1 をさらにエッチングする（第 3 エッチング工程；図 6 C）。終点検出に基づいてこの第 3 エッチング工程を終了する。

このように、 $CF_4$  と  $H_2$  のプラズマを用いた  $SiO_2$  層 1 5 1 の第 2 エッチング工程によって、マスク層である Ar F フォトリソ層 1 5 3 の表面に、特に  $SiO_2$  層 1 5 1 との境界付近により多く保護膜が形

成され、その後の第3エッチング工程においてフォトレジスト層153の形状の変形を抑制することができる。また、第1エッチング工程において、反射防止層152を $H_2$ のプラズマを用いてエッチングすることにより、第3エッチング工程におけるフォトレジスト層153の形状の  
5 変形をより有効に抑制することができる。これは、 $H_2$ のプラズマによりマスク層であるフォトレジスト層153の表面近傍から酸素原子が脱離して構造的により強固な炭素間結合が形成されるためと考えられる。

このようなプラズマによるフォトレジスト層153の形状の変形を抑制する効果は、その材料が特にプラズマによって変形しやすいメタクリル酸樹脂（構造中にメタクリル酸が取り込まれている樹脂をいう）の場合に顕著なものとなるが、アクリル酸樹脂（構造中にアクリル酸が取り込まれている樹脂をいう）等、他の樹脂であっても同様の効果を得ることができる。ただし、フォトレジスト層の材料がアクリル酸樹脂の場合には、微細加工可能なマスク材の中でプラズマに対する変形耐性が比較  
10 的大きいので、反射防止層をエッチングする第1エッチングの際に必ずしも $H_2$ ガスを用いる必要はなく、 $H_2$ よりもエッチングレートが高く、マスク層へのダメージがフロロカーボンの中でも最も少ない $CF_4$ のプラズマを用いて高速で反射防止層152をエッチングすることができる。

また、第3エッチング工程のエッチングガスとして、直鎖 $C_5F_8$ と  
20  $O_2$ とを含むガスを用いることにより、エッチング対象層である $SiO_2$ 層151をより異方的に、より速くエッチングすることができる。なお、第3エッチング工程のエッチングガスは、これに限るものではないが、第2エッチング工程で用いられる $CF_4$ と $H_2$ の混合ガスとは別のガスであることが好ましい。これは、第2エッチング工程でマスク層の  
25 形状の変形を抑制する構造を形成した後、第3エッチング工程のエッチングガスに切り替えることにより、例えば、より異方的エッチングやよ

り高速のエッチング等所望の機能を持たせることができるからである。  
 $\text{SiO}_2$ 層 151 をより異方的に、より速くエッチングする観点からは、  
 エッチングガスとしてフロロカーボンを含むガスを好適に用いることが  
 できるが、上述した直鎖  $\text{C}_5\text{F}_8$  と  $\text{O}_2$  とを含むガスが特に好ましい。

- 5     以上は、反射防止層 152 が存在する場合のエッチング工程について  
 説明したが、反射防止層が存在しない場合には、上記第 1 のエッチング  
 工程を省略して、最初に、 $\text{CF}_4$  と  $\text{H}_2$  をプラズマ化し、 $\text{ArF}$  フォト  
 レジスト層の開口パターンを通してエッチング対象層である  $\text{SiO}_2$  層  
 を途中までエッチングする初期エッチング工程を実施し、この初期エッ  
 10    チング工程の後、好ましくはフロロカーボンを含むエッチングガス、よ  
 り好ましくは上述した直鎖  $\text{C}_5\text{F}_8$  と  $\text{O}_2$  とを含むガスをプラズマ化し、  
 エッチング対象層である  $\text{SiO}_2$  層の残部をエッチングする主エッチン  
 グ工程を実施すればよい。この場合にもマスク層である  $\text{ArF}$  フォトレ  
 ジスト層表面に、特にエッチング対象層である  $\text{SiO}_2$  層との境界付近  
 15    により多く保護膜が形成され、その後の主エッチング工程における  $\text{Ar}$   
 $\text{F}$  フォトレジスト層の形状の変形を抑制することができる。

なお、本実施形態においても、エッチング対象部は、 $\text{SiO}_2$  膜に限  
 るものではなく、 $\text{TEOS}$ 、 $\text{BPSG}$ 、 $\text{PSG}$ 、 $\text{SOG}$ 、熱酸化膜、 $\text{HTO}$ 、 $\text{FSG}$ 、有機系酸化  $\text{Si}$  膜、 $\text{CORAL}$ （ノベラス社）等の酸化  
 20    膜（酸素化合物）や低誘電体有機絶縁膜等のエッチングに適用可能であ  
 る。また、 $\text{ArF}$  フォトレジストや  $\text{F2}$  フォトレジストのような耐プラ  
 ズマ性の低いフォトレジスト材料に限らず、他の有機フォトレジスト層  
 でもよく、さらには、フォトレジストに限らず他のマスク層であっても  
 よい。プラズマ処理装置の構成も図 1 のものに限るものではない。

- 25    次に、本実施形態に基づく実施例について説明する。

上記図 6 A に示す被処理体の反射防止層 152 およびエッチング対象

層である  $\text{SiO}_2$  層 151 について、図 1 に示す装置を用いて表 2 に示す条件の No. 1～6 のエッチングを行った。なお、いずれのエッチングにおいても、第 1 の高周波電源の周波数を 60 MHz とし、第 2 の高周波電源の周波数を 2 MHz とした。

- 5      具体的には、No. 1～3 はフォトレジスト層 153 としてアクリル酸樹脂の Ar F フォトレジストを用いたものであり、いずれも第 3 エッチング工程は  $\text{C}_4\text{F}_6$  と  $\text{O}_2$  と Ar とを用いており、これらの中で No. 1 は第 1 エッチング工程で  $\text{CF}_4$  を使い、第 2 エッチング工程を行わなかったもの、No. 2 は第 1 エッチング工程で  $\text{CF}_4$  を使い、第 2 エ
- 10    チング工程で  $\text{CF}_4$  と  $\text{H}_2$  とを用いたもの、No. 3 は第 1 エッチング工程で  $\text{H}_2$  を使い、第 2 エッチング工程で  $\text{CF}_4$  と  $\text{H}_2$  とを用いたものである。また、No. 4～6 はフォトレジスト層 153 としてメタクリル酸樹脂の Ar F フォトレジストを用いたものであり、いずれも第 3 エ
- 15    チング工程は直鎖  $\text{C}_5\text{F}_8$  と  $\text{O}_2$  と Ar とを用いており、これらの中で No. 4 は第 1 エッチング工程で  $\text{CF}_4$  を使い、第 2 エッチング工程を行わなかったもの、No. 5 は第 1 エッチング工程で  $\text{CF}_4$  を使い、第 2
- 20    エッチング工程で  $\text{CF}_4$  と  $\text{H}_2$  とを用いたもの、No. 6 は第 1 エッチング工程で  $\text{H}_2$  を使い、第 2 エッチング工程で  $\text{CF}_4$  と  $\text{H}_2$  とを用いたものである。
- 25    全工程終了後、各条件のサンプルについてフォトレジスト層 153 の形状の変形を調査した。その結果、フォトレジスト層 153 としてアクリル酸樹脂を用いた No. 1～3 のうち、第 2 エッチング工程を行わなかった No. 1 はフォトレジスト層の変形の指標である縦筋が存在していたが、第 2 エッチング工程を行った No. 2、3 では、第 1 エッチ
- 25    ング工程で使用したガスにかかわらず、縦筋が存在していなかった。一方、Ar F フォトレジスト層 153 としてアクリル酸樹脂より耐プラズマ性

が低いメタクリル酸樹脂を用いたNo. 4～6のうち、第2エッチング工程を行わなかったNo. 4は縦筋が存在していた。また、第1エッチング工程で $\text{CF}_4$ を用い第2エッチング工程を行ったNo. 5は縦筋が少なくなり、これにより第2エッチング工程により縦筋が抑制されることが確認された。第2エッチング工程を行い、かつ第1エッチング工程のガスを $\text{H}_2$ にしたNo. 6では縦筋が存在していなかった。つまり、フォトレジスト層153がプラズマに対する耐性の低い材料で構成されている場合、第2エッチング工程に加えて、第1エッチング工程で $\text{H}_2$ により反射防止層152をエッチングすることによりフォトレジスト層

5

10 の変形の指標である縦筋が発生しなくなることが確認された。

表 2

No.		1	2	3	4	5	6
ArFフォトレジスト		アクリル酸樹脂		メタクリル酸樹脂			
第1エッチング工程	圧力(Pa) (カッコン数値はmTorr)	6.7 (50)	2.0 (15)	6.7 (50)	2.0 (15)	2.0 (15)	
	第1の高周波電源からの電力(W)	1000	2200	1000	2200	2200	
	第2の高周波電源からの電力(W)	100	100	100	100	100	
	ガスと流量 (mL/min)	CF <sub>4</sub> :100	H <sub>2</sub> :100	CF <sub>4</sub> :100	H <sub>2</sub> :100	H <sub>2</sub> :100	
第2エッチング工程	圧力(Pa) (カッコン数値はmTorr)	なし	2.7 (20)	なし	2.7 (20)	2.7 (20)	
	第1の高周波電源からの電力(W)		1800		1800	1800	
	第2の高周波電源からの電力(W)		1800		1800	1800	
	ガスと流量 (mL/min)		CF <sub>4</sub> :120 H <sub>2</sub> :180		CF <sub>4</sub> :120 H <sub>2</sub> :180	CF <sub>4</sub> :120 H <sub>2</sub> :180	
第3エッチング工程	圧力(Pa) (カッコン数値はmTorr)	6.7 (50)		2.7 (20)			
	第1の高周波電源からの電力(W)	1800		1800			
	第2の高周波電源からの電力(W)	1150		1800			
	ガスと流量 (mL/min)	C <sub>4</sub> F <sub>6</sub> :25 O <sub>2</sub> :26 Ar:700		直鎖C <sub>5</sub> F <sub>8</sub> :27 O <sub>2</sub> :30 Ar:500			
縦筋		有	無	無	有	少	無



## (第5の実施形態)

ここでは、図1に示すプラズマ処理装置1を用いて、図7Aに示すような、Si等の下地層160上に形成されたSiO<sub>2</sub>層等のエッチング対象層161（厚さ例：1500nm）と、このエッチング対象層161を覆う有機反射防止層162（厚さ例：60nm）と、この有機反射防止層162を覆う開口パターン163a（直径例：0.18μm）が形成されたArFフォトリソまたはF2フォトリソからなるフォトリソ層163とを有する被処理体Wに対して、フォトリソ層163の開口パターン163aを通して、有機反射防止層162をプラズマエッチングする工程と、次いでエッチング対象層161をプラズマエッチングして開口パターン161aを形成する工程を実施する。

以下、図7A～7Cおよび図8のフローチャートを参照して説明する。

15 フォトリソ層163を構成するArFフォトリソおよびF2フォトリソとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂、メタクリル酸樹脂等を使用することができる。

20 有機反射防止層162としては、有機系高分子材料を適用することができる。

また、本実施形態では、プラズマ処理装置1の上部電極板24は、少なくとも表面が単結晶Si、SiC等のSiを含む材料で構成されている。

25 まず、ゲートバルブ32を開放して、被処理体Wを処理容器2内に搬入し（STEP1）、静電チャック11上に配置する。次いで、ゲートバルブ32を閉じ、排気装置35によって処理容器2

内を減圧した後、バルブ 28 を開放し、処理ガス供給源 30 から  $H_2$  ガスを供給し (STEP 2)、処理容器 2 内の圧力を所定の値とする。

この状態で第 1 の高周波電源 40、第 2 の高周波電源 50 から  
5 高周波電力を供給して  $H_2$  ガスをプラズマ化し、フォトレジスト層 163 の開口パターンを通して有機反射防止層 162 をエッチングする (STEP 3) (図 7 A)。一方、第 1 の高周波電源 40、第 2 の高周波電源 50 から高周波電力を供給するタイミングの前後に、静電チャック 11 内の電極 12 に直流電圧を印加して、被  
10 処理体 W を静電チャック 11 上に静電吸着させる。所定の時間だけエッチングしたら高周波電力やエッチングガスの供給を停止して有機反射防止層 162 のエッチングを終了する (図 7 B)。プラズマ中の特定の物質の発光強度を終点検出器 (図示せず) によって検出し、これに基づいてエッチング工程を終了してもよい。

15 本実施形態の場合、 $H_2$  のプラズマによる有機反射防止層 162 のエッチング過程において、少なくとも表面が Si からなる上部電極板 24 から供給される Si と  $H_2$  プラズマがフォトレジスト層 163 の表面に作用することにより、フォトレジスト層 163 の表面には、Si-O や Si-C 等を含む薄い保護層 163b が形  
20 成される。

すなわち、 $H_2$  のプラズマによる有機反射防止層 162 のエッチングの過程で、フォトレジスト層 163 の表面の C または H との反応が起こり、その結果として、反応性の高い C や O がフォトレジスト層 163 の表面に多数存在する状態となり、これらの高反  
25 応性の C や O が上部電極板 24 から供給された Si と反応し、Si-C あるいは Si-O 等の物質を含む薄い保護層 163b を形

成すると考えられる。

このように、フォトレジスト層 1 6 3 の開口パターン 1 6 3 a を通して有機反射防止層 1 6 2 をプラズマエッチングする際に、フォトレジスト層 1 6 3 の表面に薄い保護層 1 6 3 b が形成され、  
5 別の余分な工程を必要とすることなく、フォトレジスト層 1 6 3 の耐プラズマ性を向上させることができる。したがって、有機反射防止層 1 6 2 をエッチングする際に表面荒れやストライエーションが入ることなく、フォトレジスト層 1 6 3 の耐プラズマ性を高く維持することができる。

- 10 次いで、同一処理容器内または別の処理容器内で、エッチングガスとして例えば  $C_5F_8$  と  $O_2$  と  $Ar$  を供給し (STEP 4)、有機反射防止層 1 6 2 のエッチングと同様な手順でフォトレジスト層 1 6 3 の開口パターン 1 6 3 a を通してエッチング対象層 1 6 1 をプラズマエッチングする (STEP 5)。これにより、エッチ  
15 ング対象層 1 6 1 に、たとえば高アスペクト比の開口パターン 1 6 1 a を形成する (図 7 C)。そして、エッチング対象層 1 6 1 のエッチング完了後、被処理体 W を、ゲートバルブ 3 2 を通じて処理容器 2 の外部に取り出す (STEP 6)。

- このエッチング対象層 1 6 1 のエッチングに際して、本実施形  
20 態の場合には、フォトレジスト層 1 6 3 の表面には保護層 1 6 3 b が形成されていることによって高い耐プラズマ性の状態にあるので、エッチング対象層 1 6 1 のプラズマエッチングにおいてもフォトレジスト層 1 6 3 の耐プラズマ性や、エッチング対象層 1 6 1 のフォトレジスト層 1 6 3 に対する選択比が高く維持される。  
25 このため、フォトレジスト層 1 6 3 の表面荒れや縦筋入りを生じさせず、エッチング対象層 1 6 1 を高いエッチングレートの条件

にてプラズマエッチングすることができる。この結果、別の余分な工程を必要としないことと相まって、プラズマエッチング工程でのスループットが向上する。また、フォトレジスト層 1 6 3 の開口パターン 1 6 3 a における縦筋入りが発生しないので、フォ  
5 トレジスト層 1 6 3 をマスクとしてエッチング対象層 1 6 1 に形成される開口パターン 1 6 1 a の精度も向上する。

上記 S T E P 2 において、フォトレジスト層 1 6 3 の耐プラズマ性の向上の観点からは、 $H_2$  の代わりに  $He$ 、 $N_2$  を用いることができる。ただし、 $He$ 、 $N_2$  を用いる場合、有機反射防止層 1 6  
10 2 はほとんどエッチングされない。なお、有機反射防止層 1 6 2 はなくてもよく、このときは、 $H_2$ 、 $He$ 、 $N_2$  の少なくとも 1 種のプラズマ処理によって、専らフォトレジスト層 1 6 3 の耐プラズマ性の向上処理を行うことができる。

次に、図 9 A ~ 9 C および図 1 0 のフローチャートを参照して、  
15 本実施形態の変形例について説明する。

この変形例では、有機反射防止層 1 6 2 を  $CF_4$  ガスのプラズマでエッチングした後、エッチング対象層 1 6 1 のエッチングに先立って、 $H_2$  ガスによるプラズマ処理にてフォトレジスト層 1 6 3 の表面に保護層 1 6 3 b を形成する例を示す。

20 すなわち、まず、ゲートバルブ 3 2 を開放して、被処理体 W を処理容器 2 内に搬入し ( S T E P 1 1 )、静電チャック 1 1 上に配置する。次いで、ゲートバルブ 3 2 を閉じ、排気装置 3 5 によって処理容器 2 内を減圧した後、バルブ 2 8 を開放し、処理ガス供給源 3 0 から  $CF_4$  ガスを供給し ( S T E P 1 2 )、処理容器 2 内  
25 の圧力を所定の値とする。

この状態で第 1 の高周波電源 4 0、第 2 の高周波電源 5 0 から

高周波電力を供給して $\text{CF}_4$ ガスをプラズマ化し、フォトレジスト層163の開口パターンを通して有機反射防止層162をエッチングする(STEP13)(図9A)。

一方、第1の高周波電源40、第2の高周波電源50から高周波電力を供給するタイミングの前後に、静電チャック11内の電極12に直流電圧を印加して、被処理体Wを静電チャック11上に静電吸着させる。所定の時間だけエッチングしたら高周波電力やエッチングガスの供給を停止して有機反射防止層162のエッチングを終了する。プラズマ中の特定の物質の発光強度を終点検出器(図示せず)によって検出し、これに基づいてエッチング工程を終了してもよい。

次に、処理容器2に供給するガスを $\text{H}_2$ ガスに切り換えて(STEP14)、当該 $\text{H}_2$ ガスをプラズマ化し、 $\text{H}_2$ プラズマと上部電極板24から供給されるSiとをフォトレジスト層163の表面に所定時間だけ作用させて、フォトレジスト層163の表面に、Si-OやSi-C等を含む薄い保護層163bを形成する(STEP15)(図9B)。

すなわち、この変形例の場合、フォトレジスト層163のプラズマ処理の過程で、フォトレジスト層163の表面のCまたはHと反応が起こり、その結果として、反応性が高いCやOがフォトレジスト層163の表面に多数存在する状態となり、高反応性のCやOが上部電極板24から供給されるSiと反応し、Si-OやSi-Cとなって薄い保護層163bが形成されと考えられる。このSi-OやSi-C等を含む薄い保護層163bにより、フォトレジスト層163の耐プラズマ性が向上する。

次いで、同一処理容器内または別の処理容器内で、エッチング

ガスとして例えば $C_5F_8$ と $Ar$ と $O_2$ を使用して（STEP 16）、有機反射防止層162のエッチングと同様な手順でフォトレジスト層163の開口パターン163aを通してエッチング対象層161をプラズマエッチングする（ステップ17）。これにより、たとえば高アスペクト比の開口パターン161aを形成する（図9C）。そして、エッチング対象層161のエッチング完了後、被処理体Wを、ゲートバルブ32を通じて処理容器2の外部に取り出す（STEP 18）。

このエッチング対象層161の開口パターン161aのエッチングに際して、本変形例の場合には、上述のように、フォトレジスト層163の表面は保護層163bが形成されることによって高い耐プラズマ性を持った状態にあるので、フォトレジスト層163の耐プラズマ性やエッチングの対マスク選択比が高く維持される。しかもフォトレジスト層163に表面荒れや縦筋入りを生じることなく、高いエッチングレートの条件にてプラズマエッチングによる開口パターン161aの形成を行うことができる。この結果、別に余分な工程を必要としないことと相まって、プラズマエッチング工程でのスループットが向上する。

上述のSTEP 15における保護層163bの形成処理では、 $H_2$ の代わりに、または $H_2$ とともに、 $N_2$ 、 $He$ を用いてもよい。

なお、本実施形態において、エッチング対象層161は、例示した $SiO_2$ に代表される $Si$ 酸化物に限るものではなく、 $Si$ 窒化物、 $Si$ 炭化物等の他の $Si$ 化合物、単結晶 $Si$ 、多結晶 $Si$ 、有機材料、有機－無機ハイブリッド材料、金属、金属化合物等が適用可能である。また、本実施形態では、例示した $ArF$ フォトレジストや $F2$ フォトレジストのような耐プラズマ性の低いフォトレジス

ト材料において特に有効であるが、これに限らず、電子線でリソグラフィを行うEBレジスト、真空紫外線でリソグラフィを行うEUVレジスト、KrFレジスト等の他の有機フォトリソレジスト層でも同様の効果を得ることができ、さらには、フォトリソレジスト層に限らず他のマスク層  
5 であってもよい。さらに、プラズマ処理装置の構成も図1のものに限るものではない。

さらにまた、保護層を形成する際のSi源として上部電極板を用いたが、これに限らず、処理容器内の構成部材、例えばフォーカスリング、シールドリング、インナーチャンバーを少なくともその表面がSiを含むようにすることにより同様のSi源として用いることができる。ただ  
10 し、上部電極板は、被処理体と対向して設けられているため、耐プラズマ性の向上処理が被処理体の面内で均一に行うことができるという利点があり、好ましい。

次に、本実施形態に基づく実施例について説明する。

15 以下の各実施例および比較例での第1の高周波電源40、第2の高周波電源50の周波数はそれぞれ60MHz、13.56MHzとした。

#### (1) [フォトリソレジスト層のプラズマ処理]

ここでは、エッチング対象層を覆う開口パターンが形成された  
20 フォトリソレジスト層に対して、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Heの各々をプラズマ化してプラズマ処理する実施例1～3と、Arをプラズマ化してプラズマ処理する比較例1を行った。プラズマ処理は1分間行った。フォトリソレジスト層としてはArFフォトリソレジストを用いた。

#### (実施例5-1)

25 処理容器内圧力：2.01Pa (15mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：2200W

第 2 の高周波電源からの高周波電力：100W

処理ガスおよびその流量： $H_2$ を0.1L/min (100sccm)

(実施例 5 - 2)

5 処理容器内圧力：2.01Pa (15mTorr)

第 1 の高周波電源からの高周波電力：2200W

第 2 の高周波電源からの高周波電力：100W

処理ガスおよびその流量： $N_2$ を0.1L/min (100sccm)

10 (実施例 5 - 3)

処理容器内圧力：2.01Pa (15mTorr)

第 1 の高周波電源からの高周波電力：2200W

第 2 の高周波電源からの高周波電力：100W

処理ガスおよびその流量： $He$ を0.1L/min (100sccm)

15

(比較例 5 - 1)

処理容器内圧力：2.01Pa (15mTorr)

第 1 の高周波電源からの高周波電力：2200W

第 2 の高周波電源からの高周波電力：100W

20 処理ガスおよびその流量： $Ar$ を0.1L/min (100sccm)

図 11A および図 11B は、それぞれアクリル系およびメタクリル系の ArF フォトレジストを用いたフォトレジスト層における、プラズマ処理直後の表面分析結果 ( $H_2$ 、 $N_2$ 、 $He$ 、 $Ar$ でそれぞれ示される線図) を示す図である。これらに示されるように、実施例 5 - 1 ~ 5 - 3 では、アクリル系およびメタクリル系

25



のいずれのA r Fフォトレジストにおいても、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H eの各々のプラズマによるプラズマ処理によって、フォトレジスト層の表面にS i - OやS i - C等に相当する結合エネルギーを持つ物質を含む保護層が存在することが観測された。

- 5      これに対して、比較例5 - 1のA rによるプラズマ処理の場合には、アクリル系およびメタクリル系のいずれのA r Fフォトレジストにおいても、上部電極板から供給されるS iの付着が観測されるのみであった。

- 10      フォトレジスト層の表面にS iが付着することによっても耐プラズマ性は向上するが、この場合にはアッシング後にエッチング対象層のホール付近にS iが付着する不都合が生じることがある。この点から、プラズマ処理には、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H eを使用するのがよいことが確認された。

- 15      (2) [有機反射防止層のエッチング後のフォトレジスト層のプラズマ処理]

- 20      エッチング対象層と、エッチング対象層を覆う有機反射防止層と、有機反射防止層を覆う開口パターンが形成されたフォトレジスト層とを有する被処理体Wについて、以下の条件で有機反射防止層をエッチングし、その後、実施例5 - 1 ~ 5 - 3、比較例5 - 1と同じ条件でフォトレジスト層1 6 3をプラズマ処理した(図9 A、9 B、図1 0のS T E P 1 1 ~ 1 5)。

処理容器内圧力：6 . 7 P a ( 5 0 m T o r r )

第1の高周波電源からの高周波電力：1 0 0 0 W

第2の高周波電源からの高周波電力：1 0 0 W

- 25      エッチングガスおよびその流量：C F<sub>4</sub>を0 . 1 L / m i n ( 1 0 0 s c c m )

次いで、エッチング対象層 161 を以下の条件でエッチングした（図 9 C、図 5 の S T E P 16 ～ 18）。

処理容器内圧力：2.01 Pa（15 m T o r r）

第 1 の高周波電源からの高周波電力：2170 W

5 第 2 の高周波電源からの高周波電力：1550 W

エッチングガスおよびその流量：

$C_5F_8$ ：0.015 L/min（15 s c c m）

A r：0.380 L/min（380 s c c m）

$O_2$ ：0.019 L/min（19 s c c m）

- 10 以上のようにエッチング対象層のエッチングを行った後、電子顕微鏡写真で各被処理体のエッチング箇所の断面形状を観察した。その結果、A r F フォトレジストからなるフォトレジスト層を  $H_2$ 、 $N_2$ 、H e、A r でプラズマ処理した被処理体ではいずれもフォトレジスト層の表面荒れや縦筋入りはほとんど見られなかった。これに対して上記工程中においてフォトレジスト層のプラズマ処理を行わなかった被処理体ではフォトレジストの表面荒れや縦筋入りが見られた。

- また、有機反射防止層のエッチング後でエッチング対象層のエッチング前にフォトレジスト層のプラズマ処理を行う場合は、有機反射防止層とエッチング対象層のエッチング前にフォトレジスト層 163 のプラズマ処理を行う場合に比べて、エッチング対象層のエッチング後の A r F フォトレジスト層の表面荒れや縦筋入りは少なかった。したがって、有機反射防止層のエッチングでエッチング速度が大きくしかも A r F フォトレジストへのダメージが比較的少ない  $CF_4$  プラズマを使用し、その後、A r F フォトレジスト層のプラズマ処理を行い、次いで、エッチング対象層のエ
- 20
- 25

エッチングを行うようにすれば、スループット及びエッチング精度の向上が可能となる。

(第6の実施形態)

ここでは、図1のプラズマ処理装置1を用いて、図12のような、  
 5 例えば $\text{SiO}_2$ からなる下地層171と、これを覆う反射防止層172と、反射防止層172を覆う開口パターンが形成されたArFフォトリソレジストまたはF2フォトリソレジストからなるフォトリソレジスト層173を有する被処理体Wに対して、フォトリソレジストマスク層173の開口パターン173aを介して反射防止層172をプラズマエッチングする工程を  
 10 実施する。この実施形態においても、ArFフォトリソレジストおよびF2フォトリソレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂等を使用することができる。また、反射防止層62としては、無機系のものでも、有機系のものでも使用可能であり、例えば炭素含有材料であるアモルファスカーボン  
 15 や、有機高分子材料を使用することができる。

エッチングに際しては、まず、ゲートバルブ32を開放して、被処理体Wを処理容器2内に搬入し、静電チャック11上に載置する。次いで、ゲートバルブ32を閉じ、排気装置35によって処理容器2内を減圧した後、バルブ28を開放し、処理ガス供給源30から上記処理ガス、例  
 20 えば $\text{C}_2\text{F}_4$ と $\text{O}_2$ とを供給し、処理容器2内の圧力を所定の値とする。

この状態で、上部電極21と下部電極であるサセプタ5に高周波電源を印加し、処理ガスをプラズマ化して被処理体W中の反射防止層172をフォトリソレジストマスク層173の開口パターン173aを介してエッチングする。一方、上下電極に高周波電力を印加するタイミングの前後  
 25 に、直流電圧を静電チャック11内の電極12に印加して、被処理体Wを静電チャック11上に静電吸着する。

エッチング中に、所定の発光強度を終点検出器（図示せず）によって検出し、これに基づいてエッチングを終了する。

本実施形態では、このように $C_2F_4$ を含む処理ガス、例えば $C_2F_4$ と $O_2$ とを含む処理ガスを用いて、フォトレジスト層 173 を介して反射防止層 172 をエッチングすることにより、フォトレジスト層 173 の表面荒れを抑え、反射防止層のフォトレジスト層に対する選択比を高く維持するとともに、反射防止層 172 のエッチングレートを大きくすることができる。

なお、本実施形態では、本発明は上記実施の形態に限定されることなく種々変形可能である。例えば、エッチング対象層として反射防止層の場合を示したが、これに限らず他の層をエッチングする場合であってもよい。また、 $C_2F_4$ を含有する処理ガスとしては、 $C_2F_4$ と $O_2$ とを含むものに限らない。さらに、 $C_2F_4$ と $O_2$ とを含む処理ガスを用いた場合には、マスク層としては、 $ArF$ フォトレジストや $F2$ フォトレジストに限らず、他のフォトレジストを用いることもでき、さらには、非レジストマスク層を用いることもできる。また、エッチング装置の構成も図1のものに限るものではない。

以下、本実施形態に基づく実施例について説明する。

まず、実施例の条件は次の通りとした。すなわち、処理容器内圧力を 1.33 Pa (10 Torr) と 6.66 Pa (50 Torr) にし、処理ガスの $C_2F_4$ と $O_2$ の流量比を $C_2F_4 : O_2 = 5 : 2, 3 : 2, 5 : 4, 1 : 1, 3 : 4$ にし、上部電極には周波数 60 MHz の高周波電力を 600、1000、1400 W で、下部電極には周波数 2 MHz の高周波電力を 100 W で印加した。

一方、比較例の条件は次の通りとした。すなわち、処理容器内圧力を 6.66 Pa (50 Torr) にし、処理ガスを $CF_4$ とし、上部電極には周波数 60 MHz の高周波電力を 1000 W で、下部電極には周

波数 2 MHz の高周波電力を 100 W で印加した。

このような条件でエッチングを行ったところ、反射防止層の ArF フォトレジストマスク層に対する選択比（反射防止層のエッチングレート / ArF フォトレジストマスク層のエッチングレート）は、実施例と比較例であまり変わらなかったが、反射防止層のエッチングレートは、実施例では比較例の 1.2 ～ 3.6 倍となった。また、比較例のみならず実施例においても、ArF フォトレジストマスク層の表面荒れは発生しなかった。このことから、実施例により ArF フォトレジストマスク層の表面荒れを生じさせずに、高エッチングレートで反射防止膜をエッチングできることが確認された。

#### （第 7 の実施形態）

ここでは、上記図 1 に示すプラズマ処理装置 1 を用いて、図 13 A のようなエッチング対象である SiO<sub>2</sub> 層 181 とこれを覆う反射防止層 182 とさらにこれを覆う ArF フォトレジストまたは F2 フォトレジストからなるフォトレジスト層 183 とを有する被処理体 W において、フォトレジスト層 183 の開口パターン 183 a を通して反射防止層 182 をエッチングする工程と、この工程の後の SiO<sub>2</sub> 層 181 をエッチングする工程について説明する。この実施形態においても、ArF フォトレジストおよび F2 フォトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂を使用することができる。反射防止層としては、有機高分子材料やアモルファスカーボンを使用することができる。

まず、ゲートバルブ 32 を開放して、被処理体 W を処理容器 2 内に搬入し、静電チャック 11 上に配置する。次いで、ゲートバルブ 32 を閉じ、排気装置 35 によって処理容器 2 内を減圧した後、バルブ 28 を開放し、処理ガス供給源 30 から C と F とを有する物質と H を含有する物

質とを含むエッチングガスを供給し、処理容器 2 内の圧力を所定の値、例えば  $6.66 \text{ Pa}$  ( $50 \text{ mTorr}$ ) とする。この状態で、上部電極 21 と下部電極であるサセプタ 5 に高周波電源を印加し、エッチングガスをプラズマ化して被処理体 W 中の反射防止層 182 をエッチングする (図 13A)。これにより、反射防止層 182 のエッチング終了後のフォトリソ層 183 の残膜量を多くすることができ、その次のエッチング対象部のエッチング工程で所望の開口形状を有する孔や溝を形成することができる。

このエッチングの際に用いられる C と F とを含有する物質としては、  
 10 ArF フォトリソ層に与えるダメージが少ない  $\text{CF}_4$  が例示される。また、H を有する物質としては、ハイドロカーボン、 $\text{H}_2$ 、ハイドロフルオロカーボンを用いることができる。ハイドロカーボンとしては  $\text{CH}_4$  等が例示される。ハイドロフルオロカーボンとしては、F の原子数に対する H の原子数の比が 3 以上の物質が好適であり、そのような物質として  $\text{CH}_3\text{F}$  が例示される。 $\text{CH}_3\text{F}$  を用いる場合には、エッチングガス中の C と F とを有する物質の流量に対する  $\text{CH}_3\text{F}$  の流量の比を 0.04 ~ 0.07 とすることにより、 $\text{CH}_3\text{F}$  を全く入れないときに比べて反射防止層のエッチング終了後の ArF フォトリソ層の残膜量をかなり増加させることができる。

20 一方、上下電極に高周波電源を印加するタイミングの前後に、直流電源 13 を静電チャック 11 内の電極 12 に印加して、被処理体 W を静電チャック 11 上に静電吸着する。このようにして反射防止層 182 のエッチングが終了したらエッチングガスおよび高周波電力の供給を停止する。

25 次いで、処理容器 2 内に別のエッチングガス、例えば  $\text{C}_5\text{F}_8$  と  $\text{O}_2$  と Ar の混合ガスを供給し、処理容器 2 内の圧力を所定の値、例えば 2.

00 Pa (15 Torr) に調整する。上部電極 21 と下部電極であるサセプタ 5 に高周波電源を印加し、このエッチングガスをプラズマ化して被処理体 W 中の  $\text{SiO}_2$  層 181 をエッチングする (図 13 B)。エッチング中に、所定の発光強度を終点検出器 (図示せず) によって検出し、これに基づいてエッチングを終了する。

なお、エッチング対象部は、上記のような  $\text{SiO}_2$  層に限るものではなく、TEOS、BPSG、PSG、SOG、熱酸化膜、HTO、FSG、有機系酸化  $\text{Si}$  膜、CORAL (ノベラス社) 等の酸化膜 (酸素化合物) や低誘電体有機絶縁膜等のエッチングに適用可能である。また、適用されるプラズマエッチング装置の構成も図 1 のものに限るものではない。

次に、本実施形態に基づく実施例について説明する。

被処理体は図 13 A のような  $\text{SiO}_2$  層 (膜厚は  $2\ \mu\text{m}$ ) とこれを覆う反射防止層 (膜厚は  $60\ \text{nm}$ ) とさらにこれを覆う ArF フォトレジスト層 (膜厚は  $360\ \text{nm}$ ) を有するものを用いた。

実施例の反射防止層のエッチング条件は以下のとおりとした。すなわち、処理容器 2 内の圧力を  $6.66\ \text{Pa}$  ( $50\ \text{Torr}$ ) とし、エッチングガスを  $\text{CF}_4$  (流量は  $100\ \text{mL}/\text{min}$  (sccm)) と  $\text{CH}_3\text{F}$  (流量は  $4$  または  $7\ \text{mL}/\text{min}$  (sccm)) の混合ガスとし、上部電極には  $60\ \text{MHz}$  の周波数の高周波電源から  $1000\ \text{W}$  の高周波電力を印加し、下部電極には  $2\ \text{MHz}$  の周波数の高周波電源から  $100\ \text{W}$  の高周波電力を印加した。また、 $\text{CH}_3\text{F}$  に代えて、それぞれ  $\text{H}_2$  (流量は  $5$ 、 $10$  または  $15\ \text{mL}/\text{min}$  (sccm))、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  (流量は  $5$  または  $10\ \text{mL}/\text{min}$  (sccm)) および  $\text{CHF}_3$  (流量は  $10$ 、 $30$ 、 $50$  または  $70\ \text{mL}/\text{min}$  (sccm)) を用いたエッチングガスでも同様にエッチングを行った。

比較例ではエッチングガスを $\text{CF}_4$ のみ（流量は $100\text{ mL/min}$ （ $\text{sccm}$ ））とし、その他のエッチング条件は実施例と同じとした。

以上の実施例および比較例の条件で反射防止膜182のエッチングを行い、一定のエッチング時間経過後の $\text{ArF}$ フォトレジスト層の残膜の

5 厚さを測定したところ以下の結果が得られた。

実施例において、 $\text{CH}_3\text{F}$ を用いた場合には、その流量が $4\text{ mL/min}$ では $375\text{ nm}$ 、 $7\text{ mL/min}$ では $405\text{ nm}$ であった。 $\text{H}_2$ を用いた場合には、その流量が $5\text{ mL/min}$ では $345\text{ nm}$ 、 $10\text{ mL/min}$ と $15\text{ mL/min}$ では $360\text{ nm}$ であった。 $\text{CH}_2\text{F}_2$ を用いた場合は、その流量が $5\text{ mL/min}$ では $345\text{ nm}$ 、 $10\text{ mL/min}$ では $400\text{ nm}$ であった。 $\text{CHF}_3$ を用いた場合は、その流量が $10\text{ mL/min}$ では $350\text{ nm}$ 、 $30\text{ mL/min}$ では $360\text{ nm}$ 、 $50\text{ mL/min}$ では $360\text{ nm}$ 、 $70\text{ mL/min}$ では $390\text{ nm}$ であった。これに対して、比較例では $330\text{ nm}$ であった。

15 以上より、いずれの実施例においても比較例より残膜の厚さは増加していることが確認された。これは $\text{ArF}$ フォトレジスト層をエッチングするF活性種がHを有するガスから生成したH活性種と適度に反応して $\text{HF}$ 等のガスになり処理容器外へ排出されたためと考えられる。

また、これらの実施例の中でも特に $\text{CH}_3\text{F}$ が優れていた。 $\text{CH}_3\text{F}$ の流量が少量であるにもかかわらず残膜量が多かったのは、分子中のH原子の数がF原子の数に比べて多かったためと考えられる。ただし、 $\text{H}_2$ のような化学的に安定している物質では、H活性種が生成してもF活性種と反応するよりも別のH活性種と反応して再結合する方が優勢であると推測され、残膜量は他の物質のときと比べて多くはなかった。

25 したがって、物質自体がある程度不安定であってこの物質中にH原子が多く存在するもの、例えばハイドロカーボン（ $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 等）や



ハイドロフルオロカーボン（特に、Fの原子数に対するHの原子数の比が3以上のもの、例えば $\text{CH}_3\text{F}$ ）等をエッチングガスに入れるとよいことが確認された。また、 $\text{CH}_3\text{F}$ を使用する場合には、CとFとを有する物質である $\text{CF}_4$ の流量に対する $\text{CH}_3\text{F}$ の流量の比が0.04～0.07という少量であっても残膜量を多くすることができることも確認された。

（第8の実施形態）

ここでは、上記図1に示すプラズマ処理装置1を用いて、図14Aのような、エッチング対象層である $\text{SiO}_2$ 層191とこれを覆う反射防止層192とさらにこれを覆う $\text{ArF}$ フォトレジストまたは $\text{F}_2$ フォトレジストからなるフォトレジスト層193とを有する被処理体Wに対して、フォトレジスト層193の開口パターン193aを通して反射防止層192をエッチングする工程と、この工程の後の $\text{SiO}_2$ 層191をエッチングする工程とを実施する。この実施形態においても $\text{ArF}$ フォトレジストおよび $\text{F}_2$ フォトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂を使用することができる。反射防止層としては、有機高分子材料やアモルファスカーボンを使用することができる。

まず、ゲートバルブ32を開放して、被処理体Wを処理容器2内に搬入し、静電チャック11上に配置する。次いで、ゲートバルブ32を閉じ、排気装置35によって処理容器2内を減圧した後、バルブ28を開放し、処理ガス供給源30からCとFとを有する物質とCOとを含む第1エッチングガス、例えば $\text{CF}_4$ とCOの混合ガスを供給し、処理容器2内の圧力を所定の値、例えば13.3Pa（100mTorr）とする。この状態で、上部電極21と下部電極であるサセプタ5に高周波電源を印加し、第1エッチングガスをプラズマ化して被処理体W中の反射

防止層 192 をエッチングする (図 14 A)。一方、上下電極に高周波電源を印加するタイミングの前後に、直流電源 13 を静電チャック 11 内の電極 12 に印加して、被処理体 W を静電チャック 11 上に静電吸着する。反射防止層 192 のエッチングが終了したら第 1 エッチングガス  
5 および高周波電力の供給を停止する。

- 次いで、処理容器 2 内に第 2 エッチングガス、例えば  $C_5F_8$ 、 $C_4F_6$  のようなフルオロカーボンを含むガス、具体的には  $C_5F_8$  または  $C_4F_6$  と  $O_2$  と Ar の混合ガスを供給し、処理容器 2 内の圧力を第 2 エッチングの所定の値、例えば 2.00 Pa (15 mTorr) に調整する。
- 10 上部電極 21 と下部電極であるサセプタ 5 に高周波電源を印加し、第 2 エッチングガスをプラズマ化して被処理体 W 中の  $SiO_2$  層 191 をエッチングする (図 14 B)。エッチング中に、所定の発光強度を終点検出器 (図示せず) によって検出し、これに基づいてエッチングを終了する。
- 15 なお、エッチング対象部は、上記のような  $SiO_2$  層に限るものではなく、TEOS、BPSG、PSG、SOG、熱酸化膜、HTO、FSG、有機系酸化 Si 膜、CORAL (ノベラス社) 等の酸化膜 (酸素化合物) や低誘電体有機絶縁膜等のエッチングに適用可能である。また、適用されるプラズマエッチング装置の構成も図 1 のものに限るものでは  
20 ない。

次に、本実施形態に基づく実施例について説明する。

- 被処理体として図 14 A のものを用いた。実施例の第 1 エッチング条件は以下のとおりとした。すなわち、処理容器 2 内の圧力を 6.66 Pa (50 mTorr) または 13.3 Pa (100 mTorr) とし、  
25 第 1 エッチングガスの流量を  $CF_4$ : 75、100 または 200 mL/min (sccm)、CO: 25、100 または 200 mL/min

(s c c m) とし、上部電極には 6 0 M H z の周波数の高周波電源から 1 0 0 0、1 5 0 0 または 2 0 0 0 W の高周波電力を印加し、下部電極には 2 M H z の周波数の高周波電源から 1 0 0 W の高周波電力を印加した。

- 5 比較例の第 1 エッチング条件は以下のとおりとした。すなわち、容器内圧力を 6 . 6 6 P a ( 5 0 m T o r r ) とし、第 1 エッチングガスとして  $C F_4$  のみを 1 0 0 m L / m i n ( s c c m ) の流量で添加し ( C O は添加せず)、高周波電源の周波数、印加電力は実施例と同じとした。

- 実施例および比較例の第 2 エッチング条件は以下のとおりとした。す  
10 なわち、処理容器内圧力を 2 . 0 0 P a ( 1 5 m T o r r ) とし、第 2 エッチングガスの  $C_5 F_8$ 、 $O_2$ 、 $A r$  の流量をそれぞれ 1 5、1 9、3 8 0 m L / m i n ( s c c m ) とし、上部電極には 6 0 M H z の周波数の高周波電源から 2 1 7 0 W の高周波電力を印加し、下部電極には 2 M H z の周波数の高周波電源から 1 5 5 0 W の高周波電力を印加した。

- 15 以上のような条件で第 1 エッチングおよび第 2 エッチングを行った結果、第 2 エッチング工程での  $S i O_2$  層の  $A r F$  フォトレジスト層に対する選択比 ( $S i O_2$  層のエッチングレート /  $A r F$  フォトレジスト層のエッチングレート) は、実施例が比較例を大きく上回った。例えば、実施例の第 1 エッチング条件が、圧力 : 1 3 . 3 P a ( 1 0 0 m T o r r )、 $C F_4$  流量 : 7 5 m L / m i n ( s c c m )、C O 流量 : 2 5 m L / m i n ( s c c m )、上部電極印加電力 : 1 . 0 0 0 W のときの上記選  
20 択比は 9 . 7 であり、比較例の上記選択比は 6 . 3 であった。

- また、第 2 エッチング工程の  $C_5 F_8$  に代えて  $C_4 F_6$  を使用したときにも、上記選択比は実施例 (第 1 エッチングガスが  $C F_4$  と C O) が比  
25 較例 (第 1 エッチングガスが  $C F_4$  のみ) を上回った。

なお、C と F とを有する物質と C O とを含むガスのプラズマによって

炭素間結合を有する保護膜がA r F フォトレジスト層表面に形成され  
と考慮されるため、単にA r F フォトレジスト層表面にC とF とを有す  
る物質とC O とを含むガスのプラズマを照射するだけでA r F フォトレ  
ジスト層の耐プラズマ性を向上させることができる。

- 5      また、本発明は、A r F フォトレジスト層の場合ほど耐プラズマ性の  
向上効果はないものの、A r F フォトレジスト層以外のマスク層にも適  
用することができる。

- さらに、第2エッチングガスとしてはC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>やC<sub>4</sub>F<sub>6</sub>を含むガスに  
限らず、フロロカーボン、ハイドロフロロカーボン等の他のフッ素含有  
10    化合物を含むガスも使用することができる。

(第9の実施形態)

- ここでは、上記図1に示すプラズマ処理装置1を用いて、図15のよ  
うな、エッチング対象であるS i O<sub>2</sub>層201と、これを覆う有機反射  
防止層202と、この有機反射防止層202を覆う開口パターン203  
15    aが形成されたA r F フォトレジストまたはF 2 フォトレジストからな  
るフォトレジスト層203とを有する被処理体Wに対して、フォトレジ  
スト層203の開口パターンを通して、有機反射防止層202をプラズ  
マエッチングする工程と、次いでS i O<sub>2</sub>層201をプラズマエッチン  
グする工程とを実施する。この実施形態においてもA r F フォトレジス  
20    トおよびF 2 フォトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シク  
ロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂を使用する  
ことができる。有機反射防止層202は、例えば有機系高分子材料で形  
成されている。

- まず、ゲートバルブ32を開放して、被処理体Wを処理容器2内に搬  
25    入し、静電チャック11上に配置する。次いで、ゲートバルブ32を閉  
じ、排気装置35によって処理容器2内を減圧した後、バルブ28を開

放し、エッチングガス供給源 30 から、Si 含有物質である  $\text{SiF}_4$  を含むエッチングガスを供給し処理容器 2 内の圧力を所定の値とする。 $\text{SiF}_4$  の代わりに他の Si を含む物質を用いてもよいが、有機反射防止層 202 のエッチング速度を大きくする観点から  $\text{SiF}_4$  が好ましい。

- 5 エッチングガスには Si 含有物質の他に  $\text{CHF}_3$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{He}$  または  $\text{H}_2$  を含んでもよく、例えば  $\text{SiF}_4$  と  $\text{H}_2$  を用いる。

- この状態で第 1、第 2 の高周波電源 40、50 から高周波電力を供給してエッチングガスをプラズマ化し、フォトレジスト層 203 の開口パターン 203a を通して有機反射防止層 202 をエッチングする。一方、
- 10 第 1、第 2 の高周波電源 40、50 から高周波電力を供給するタイミングの前後に、静電チャック 11 内の電極 12 に直流電圧を印加して、被処理体 W を静電チャック 11 上に静電吸着させる。所定の時間だけエッチングしたら高周波電力やエッチングガスの供給を停止して有機反射防止層 202 のエッチングを終了する。所定の発行強度を終点検出器（図示せず）によって検出し、これに基づいてエッチング工程を終了してもよい。
- 15

- 次いで、同一処理容器内または別の処理容器内で、有機反射防止層 202 のエッチングと同様な手順でフォトレジスト層の開口パターン 203a を通して  $\text{SiO}_2$  層 201 をプラズマエッチングする。このときの
- 20 エッチングガスとしては、例えば  $\text{C}_4\text{F}_6$  と  $\text{O}_2$  と Ar を使用することができるがこれに限定されるものではない。

- このように、フォトレジスト層 203 の開口パターンを通して有機反射防止膜 202 をプラズマエッチングする際に、Si を含むガスである  $\text{SiF}_4$  ガスを用いるので、エッチング中にフォトレジスト層 203 の
- 25 表面に Si を含む薄い硬化層が形成され、フォトレジスト層 203 の耐プラズマ性を向上させることができる。したがって、有機反射防止層 202 をエッチングする際に表面荒れや縦筋入りが入ることなく、耐プラ

ズマ性の低いA r F フォトレジストまたはF 2 フォトレジストからなる  
 フォトレジスト層 2 0 3 の耐プラズマ性を高く維持することができる。

- この場合に、有機反射防止層 2 0 2 のエッチングガスがH<sub>2</sub>を含有する  
 場合には、フォトレジスト層 2 0 3 の表面のC=O結合が化学的により  
 5 強固なC-C結合またはC=C結合に変換するため、上述のフォトレジ  
 スト層 2 0 3 表面へのS i を含む薄い硬化層の形成と相まって、耐プラ  
 ズマ性をより向上させることができる。

- また、このようにして有機反射防止層 2 0 2 をエッチングした後に、  
 フォトレジスト層 2 0 3 の開口パターン 2 0 3 a を通してエッチング対  
 10 象層であるS i O<sub>2</sub>層 2 0 1 のエッチングを実施するので、有機反射防  
 止層 2 0 2 をエッチングした際に耐プラズマ性が向上したフォトレジス  
 ト層 2 0 3 は、エッチング対象であるS i O<sub>2</sub>層 2 0 1 のプラズマエッ  
 チングにおいてもプラズマ耐性が高く維持され、フォトレジスト層の表  
 面荒れや縦筋入りを生じさせずプラズマエッチングすることができる。

- 15 なお、エッチング対象層は、上記S i O<sub>2</sub>に代表されるS i 酸化物に限  
 るものではなく、S i 窒化物、S i 炭化物等の他のS i 化合物、単結  
 晶S i、多結晶S i、有機材料、有機-無機ハイブリッド材料、金属、  
 金属化合物等が適用可能である。また、プラズマ処理装置の構成も図 1  
 のものに限るものではない。

- 20 次に、本実施形態に基づく実施例について説明する。

ここでは、図 1 5 の構造の被処理体を用いて、S i を含む物質を有す  
 る様々なエッチングガスを用いた有機反射防止層のエッチング（実施例  
 9-1～9-7）と、S i を含む物質を有しないエッチングガスを用いた  
 有機反射防止層のエッチング（比較例 9-1，9-2）を行った。

- 25 各実施例および比較例での第 1 の高周波電源、第 2 の高周波電源の周  
 波数はそれぞれ60MHz、13.56MHzとした。また、以下の条

件での各実施例および比較例での有機反射防止層のエッチングの後に、後述するエッチング条件の下で $\text{SiO}_2$ 層のプラズマエッチングを行った。

#### 有機反射防止層のエッチング

##### 5 (実施例 9 - 1)

処理容器内圧力：0.67 Pa (5 mTorr)

第 1 の高周波電源からの高周波電力：300 W

第 2 の高周波電源からの高周波電力：60 W

エッチングガスおよびその流量：

10  $\text{SiF}_4$  を 0.08 L/min (80 sccm)

##### (実施例 9 - 2)

処理容器内圧力：6.7 Pa (50 mTorr)

第 1 の高周波電源からの高周波電力：700 W

第 2 の高周波電源からの高周波電力：100 W

15 エッチングガスおよびその流量：

$\text{SiF}_4$  を 0.1 L/min (100 sccm)

##### (実施例 9 - 3)

処理容器内圧力：0.67 Pa (5 mTorr)

第 1 の高周波電源からの高周波電力：300 W

20 第 2 の高周波電源からの高周波電力：60 W

エッチングガスおよびその流量：

$\text{SiF}_4$  を 0.04 L/min (40 sccm)

$\text{CHF}_3$  を 0.04 L/min (40 sccm)

##### (実施例 9 - 4)

25 処理容器内圧力：0.67 Pa (5 mTorr)

第 1 の高周波電源からの高周波電力：300 W

第2の高周波電源からの高周波電力：60W

エッチングガスおよびその流量：

$\text{SiF}_4$ を0.04L/min (40sccm)

HBrを0.04L/min (40sccm)

5 (実施例9-5)

処理容器内圧力：0.67Pa (5mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：300W

第2の高周波電源からの高周波電力：60W

エッチングガスおよびその流量：

10  $\text{SiF}_4$ を0.04L/min (40sccm)

Heを0.04L/min (40sccm)

(実施例9-6)

処理容器内圧力：0.67Pa (5mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：300W

15 第2の高周波電源からの高周波電力：60W

エッチングガスおよびその流量：

$\text{SiF}_4$ を0.04L/min (40sccm)

HBrを0.02L/min (20sccm)

Heを0.02L/min (20sccm)

20 (実施例9-7)

処理容器内圧力：6.7Pa (50mTorr)

第1の高周波電源からの高周波電力：1000W

第2の高周波電源からの高周波電力：100W

エッチングガスおよびその流量：

25  $\text{SiF}_4$ を0.03L/min (30sccm)

$\text{H}_2$ を0.02L/min (20sccm)



(比較例 9 - 1)

処理容器内圧力：0.93 Pa (7 mTorr)

第 1 の高周波電源からの高周波電力：100 W

第 2 の高周波電源からの高周波電力：250 W

5 エッチングガスおよびその流量：

$\text{CF}_4$  を 0.072 L/min (72 sccm)

$\text{CHF}_3$  を 0.026 L/min (26 sccm)

$\text{O}_2$  を 0.006 L/min (6 sccm)

(比較例 9 - 2)

10 処理容器内圧力：6.7 Pa (50 mTorr)

第 1 の高周波電源からの高周波電力：1000 W

第 2 の高周波電源からの高周波電力：100 W

エッチングガスおよびその流量：

$\text{CF}_4$  を 0.1 L/min (100 sccm)

15  $\text{SiO}_2$  層のエッチング

(実施例 9 - 1、9 - 3 ~ 9 - 6 および比較例 9 - 1)

処理容器内圧力：16 Pa (120 mTorr)

第 1 の高周波電源からの高周波電力：550 W

第 2 の高周波電源からの高周波電力：350 W

20 エッチングガスおよびその流量：

$\text{CF}_4$  を 0.1 L/min (100 sccm)

$\text{CHF}_3$  を 0.06 L/min (60 sccm)

(実施例 9 - 2、9 - 7 および比較例 9 - 2)

処理容器内圧力：2.7 Pa (20 mTorr)

25 第 1 の高周波電源からの高周波電力：1800 W

第 2 の高周波電源からの高周波電力：1150 W

エッチングガスおよびその流量：

$C_4F_6$ を $0.025\text{ L/min}$  ( $25\text{ sccm}$ )

$O_2$ を $0.026\text{ L/min}$  ( $26\text{ sccm}$ )

$Ar$ を $0.7\text{ L/min}$  ( $700\text{ sccm}$ )

- 5 以上のように $SiO_2$ 層201のエッチングを行った後、電子顕微鏡写真で各実施例および比較例の被処理体Wのエッチング箇所の断面形状を観察した。その結果、実施例9-1～9-7ではいずれも $ArF$ フォトレジスト層203の表面荒れや縦筋入りはほとんど見られなかったが、比較例9-1、9-2ではいずれも $ArF$ フォトレジスト層203の表面荒れや縦筋入りが見られた。
- 10

(第10の実施形態)

- ここでは、図16Aに示すような、 $SiO_2$ 膜に代表される $Si$ 酸化物からなるエッチング対象層211とこれを覆う $ArF$ フォトレジストまたはF2フォトレジストからなるマスク層212とを有する被処理体Wに対し、図1のプラズマ処理装置を用いて、以下に示す一連の工程を実施する。この実施形態においても $ArF$ フォトレジストやF2フォトレジストとしては、脂環族含有アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂、シクロオレフィン-無水マレイン酸樹脂、メタクリル酸樹脂等を使用することができる。本実施形態においては、図1の装置におけるシャワーヘッドでもある上部電極板24が $Si$ で構成されている。
- 15
- 20

- まず、ゲートバルブ32を開放して、被処理体Wを処理容器2内に搬入し、静電チャック11上に配置する。次いで、ゲートバルブ32を閉じ、排気装置35によって処理容器2内を減圧した後、バルブ28を開放し、処理ガス供給源30から不活性ガス、例えば $Ar$ を供給し、処理容器2内の圧力を例えば $1.33\text{ Pa}$  ( $10\text{ mTorr}$ )とする。不活性ガスとしては $Kr$ 、 $Xe$ 等、他
- 25

のものを用いてもよい。この状態で、上部電極 2 1 と下部電極であるサセプタ 5 にそれぞれ高周波電源 4 0 および 5 0 から高周波電力を印加し、不活性ガスの少なくとも一部をイオン化して S i からなる上部電極板 2 4 をスパッタする。一方、上下電極に高周波電力を印加するタイミングの前後に、直流電源 1 3 を静電チャック 1 1 内の電極 1 2 に印加して、被処理体 W を静電チャック 1 1 上に静電吸着させる。

この際に、上部電極 2 1 に印加する高周波電力が不活性ガスのイオン化を促すエネルギーである。このようにして S i からなる上部電極板 2 4 をスパッタすることにより、図 1 6 B に示すように、マスク層 2 1 2 の表面に S i 含有層 2 1 3 を形成することができる。マスク層 2 1 2 の表面に S i 含有層 2 1 3 を形成する時間は、短すぎると耐プラズマ性向上の効果が余りなく、長すぎるとマスク層 2 1 2 の開口部分のエッチング対象層 2 1 1 表面にも S i 含有層が多く形成されてしまいその後のエッチングを阻害してしまうから適当な時間を選択することが好ましい。例えば、上部電極 2 1 に印加する高周波電力の周波数：6 0 M H z、電力：2 0 0 0 W、サセプタ 5 に印加する高周波電力の周波数：2 M H z 電力：1 0 0 W の条件を採用することができるが、この条件では、上記処理の時間は 6 0 ～ 9 0 秒間の範囲が好ましかった。

また、電力については、上部電極印加電力を 1 2 5 0 W、サセプタ印加電力を 4 0 0 W とした場合(いわゆる  $V_{pp}$  を低くした場合)よりも上記条件の方が S i 含有層形成時のマスク層の開口形状の変化を少なくすることができた。 $V_{pp}$  が高過ぎるとマスク層の開口が広がってしまい、その後のエッチング工程で設計した開口パターンの孔や溝が作成できなくなってしまう。

上述のようなマスク層表面へのS i 含有層形成が終わったら、高周波電力の印加を停止する。

この後、処理容器2内にエッチングガスを導入し、上部電極21とサセプタ5に高周波電力を印加し、エッチング対象層211をエッチングする。例えばエッチング対象層211がS i 酸化物で形成されている場合は、 $C_4F_6$ 、 $C_4F_8$ 、 $C_5F_8$ の中から選択される少なくとも1つを含むガスであることが好ましい。このようなエッチングガスとしては、 $C_4F_6$ と $O_2$ とArの混合ガスが例示される。また、処理容器2内の圧力は2.67Pa(20mTorr)、上部電極21とサセプタ5に印加する高周波電力はそれぞれ1600Wと800Wが例示される。この際の高周波電力の周波数は、ともにスパッタリング時と同じ60MHz、2MHzが例示される。高周波電力の印加によりエッチングガスはプラズマ化し、例えばS i 酸化物からなるエッチング対象層211をエッチングする。エッチングが終了したらエッチングガスおよび高周波電力の印加を停止する。

上記例示の条件でS i 酸化物からなるエッチング対象層211をエッチングしたところ、マスク層212に対するエッチング対象層211の選択比（エッチング対象層のエッチングレート／マスク層のエッチングレート）は28.8であった。マスク層212表面へのS i 含有層形成を行っていないときのエッチングでは上記選択比は8.2であった。

このようにしてエッチングを行った後、引き続きS i 含有層213が表面に形成されたマスク層212を除去する工程（アッシング工程）を実施する。ここではS i 含有層213が表面に形成されたマスク層212の除去を多段階で行う場合の例を示す。

第1段階では、処理容器2内にフッ素を含むガス、例えば $\text{CF}_4$ を導入し、所定時間上部電極21とサセプタ5に高周波電力を印加し、マスク層212に形成されたSi含有層213をほぼ完全に除去する。Si含有層が残っていると次の第2段階で、マスク層212を除去し終わったときに被処理体の表面にSi含有物が付着していることがあるからである。この際に、処理容器2内の圧力は $6.66\text{ Pa}$  ( $50\text{ mTorr}$ )、上部電極21とサセプタ5に印加する高周波電力はそれぞれ $1600\text{ W}$ と $800\text{ W}$ 、周波数はともにスパッタリング時と同じ $60\text{ MHz}$ 、 $2\text{ MHz}$ が例示される。この条件で例えば90秒間処理することによりSi含有層213をほぼ完全に除去することができる。

また、この際のガスとして、 $\text{CF}_4$ に $\text{O}_2$ とArを添加したガスを用いた場合には、ArFフォトリソからなるマスク層212にダメージを与えてしまった。したがって、 $\text{CF}_4$ 単独のガスを使用するか、 $\text{CF}_4$ に $\text{O}_2$ やAr等を添加する場合には少量であることが好ましい。

フッ素化合物を含有するガスとしては、 $\text{CF}_4$ 以外のガスを用いてもよいが、Si含有層213の下地のArFフォトリソ等からなるマスク層212へのダメージを少なくする観点から $\text{CF}_4$ を用いることが好ましい。

第2段階では、所定の処理ガスを導入し、上部電極21と下部電極であるサセプタ5に高周波電力印加して、Si含有層213が大部分除去された後のマスク層212自体を除去する。このとき、処理ガスとしては、フッ素化合物を含まないガス、例えば $\text{O}_2$ ガス単独、または $\text{O}_2$ と $\text{N}_2$ やArとを含む混合ガス、または $\text{O}_2$ と $\text{N}_2$ と $\text{H}_2$ との混合ガス等を用いることが好ましい。

この第2段階の処理を実際に行った。この場合に、圧力、高周波電力、高周波電源の周波数等は上記第1段階における例から変更せずに、処理ガスのみを変更させてアッシングを行った。ここでは $O_2$ を使用した。マスク層212を除去した被処理体を観察すると、孔や溝の開口形状及び断面形状はほぼ設計したとおりであった。また、Si含有物の被処理体への付着も起こらなかった。

本実施形態では、以上のように平行平板型電極に高周波電力を印加した際のエネルギーにより不活性ガスをイオン化し、これによりSiからなる上部電極板24をスパッタしてマスク層212の表面に付着しSi含有層を形成するので、マスク層自体のときに比べて耐プラズマ性をかなり向上させることができる。特に、マスク層212として耐プラズマ性が低いArFフォトレジストまたはF2フォトレジストを用いた場合には、その耐プラズマ性向上効果は著しい。

また、エッチング対象層をエッチングした後のアッシングにおいて、Si含有層213の除去とマスク層212自体の除去に分けて多段階に除去するので、Si含有層213とマスク層が形成されている場合でもそれぞれの層の性質に適した除去をすることができる。もちろん一度にSi含有層213とマスク層212を除去することも可能である。いずれを採用するかは、多段階での除去と一度での除去との総合的な利点及び欠点を比較して決定すればよい。

なお、スパッタリングによりマスク層にSi含有層を形成する際のターゲットとしては、上記例示の上部電極板に限らず、処理容器内に配置された、表面の少なくとも一部がSiである部材であれば、フォーカスリング等の他の部材であってもよいし、新た

にターゲットとしてS i 部材を配置してもよい。また、デバイス加工していない他のS i ウエハ自体(ベアウエハ)を処理容器内に入れてターゲットとして使用することができる。また、ターゲットとして用いるS i としては単結晶S i がスパッタリングを行う  
5 のに都合がよい。

さらに、上記例ではスパッタリングをプラズマエッチングを行うための平行平板型装置を利用して高周波エネルギーを用いて行ったが、これに限らず、少なくとも不活性ガスの一部がイオン化するエネルギーを与えられるものを採用することができる。例え  
10 ばエネルギーとしては高周波エネルギーに限らずマイクロ波エネルギー等を使用することができる。また、高周波エネルギーを用いる場合でも、上記平行平板とは異なり、アンテナン高周波電力を印加して誘導電磁界を形成する方式を用いることもできる。

さらにまた、マスク層2 1 2の表面にS i 含有層2 1 3を形成  
15 する方法はスパッタリングに限らない。例えば、マスク層2 1 2の表面にC V DでS i 含有層2 1 3を形成してもよい。C V DでS i 含有層2 1 3を形成する場合には、原料となるガスとしては有機シラン系ガスや無機シラン系ガスを使用することができるが、無機シラン系ガスのほうが好ましい。この場合のC V Dは、これ  
20 らのガスを用いて常法に従って実施することができる。

マスク層2 1 2の表面にS i 含有層2 1 3を形成する方法として、エッチングガスにS i F<sub>4</sub>等のS i 化合物を加える方法を採用することもできる。これにより、A r FフォトレジストまたはF  
2フォトレジストからなるマスク層2 1 2の体プラズマ性向上と  
25 エッチング対象層2 1 1のエッチングを同時に行うことができる。

なお、本実施形態において、エッチング対象層としては、上記

- S i 酸化物に限るものではなく、例えば S i C、S i N、有機低誘電体、S i O F、金属、金属化合物等、種々の材料のものを適用可能である。ただし、マスク層の表面に形成された層は S i を主成分とするため、エッチング対象層が S i である被処理体には
- 5 適用が困難である。マスク層表面とエッチング対象層が同じ材質だとエッチングレートがほぼ同じになるからである。また、マスク層としては、A r F フォトリソグストや F 2 フォトリソグストのような耐プラズマ性の低いフォトリソグスト材料に限らず、他の有機フォトリソグスト層でもよく、さらには、フォトリソグストに限らず他のマスク層であ
- 10 ってもよい。



What is claimed is:

1. 表面に有機層を有する被処理体を準備する工程と、  
前記被処理体に対して、 $H_2$ のプラズマを照射して前記有機層の耐プラズマ性を向上させる工程と
- 5 有するプラズマ処理方法。
  2. 請求項1の方法において、前記有機層はマスク層であるプラズマ処理方法。
  3. 請求項2の方法において、前記マスク層はフォトレジスト層であるプラズマ処理方法。
- 10 4. 請求項3の方法において、前記フォトレジスト層はArFフォトレジストまたはF2フォトレジストで構成されているプラズマ処理方法。
  5. 表面に有機層を有する被処理体を準備する工程と、  
前記被処理体に対して、 $H_2$ と不活性ガスとを含む処理ガスのプラズマを照射して前記有機層の耐プラズマ性を向上させる工程と
- 15 有するプラズマ処理方法。
  6. 請求項5の方法において、前記有機層はマスク層であるプラズマ処理方法。
  7. 請求項6の方法において、前記マスク層はフォトレジスト層であるプラズマ処理方法。
- 20 8. 請求項7の方法において、前記フォトレジスト層はArFフォトレジストまたはF2フォトレジストで構成されているプラズマ処理方法。
  9. 請求項5の方法において、前記処理ガスは $N_2$ を含むプラズマ処理方法。
- 25 10. 表面に有機層を有する被処理体を準備する工程と、  
前記被処理体に対して、Hを有する物質と不活性ガスとを含む処理ガスのプラズマを照射して前記有機層の耐プラズマ性を向上させる工程と

を有するプラズマ処理方法。

11. 請求項10の方法において、前記有機層はマスク層であるプラズマ処理方法。

5 12. 請求項11の方法において、前記マスク層はフォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

13. 請求項10の方法において、前記Hを有する物質は $\text{NH}_3$ であるプラズマ処理方法。

14. 請求項10の方法において、前記処理ガスは $\text{N}_2$ を含むプラズマ処理方法。

10 15. 表面にArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層を有する被処理体を準備する工程と、

前記被処理体に対して、Hを有する物質を含む処理ガスのプラズマを照射して前記フォトレジスト層の耐プラズマ性を向上させる工程とを有するプラズマ処理方法。

15 16. 請求項15の方法において、前記Hを有する物質は $\text{H}_2$ であるプラズマ処理方法。

17. 請求項15の方法において、前記Hを有する物質は $\text{NH}_3$ であるプラズマ処理方法。

20 18. 請求項15の方法において、前記処理ガスは $\text{N}_2$ を含むプラズマ処理方法。

19. 請求項15の方法において、前記プラズマを照射する工程は、圧力が $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $100 \text{ mTorr}$ ) 以下の雰囲気で実施されるプラズマ処理方法。

25 20. 請求項19の方法において、前記プラズマを照射する工程は、圧力が $1.1 \sim 4.0 \text{ Pa}$  ( $8 \sim 30 \text{ mTorr}$ ) の雰囲気で実施されるプラズマ処理方法。

21. 請求項19の方法において、前記被処理体は、前記フォトレジスト層の下にエッチング対象層を有し、前記フォトレジストは開口パターンを有し、前記プラズマ照射の後、前記フォトレジスト層の前記開口パターンを介して前記エッチング対象層をプラズマエッチングする工程を有するプラズマ処理方法。

22. エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う、開口パターンが形成された有機層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内でHを有する物質を含む処理ガスをプラズマ化し、前記有機層にそのプラズマを照射する工程と、

前記処理容器内でエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記エッチング対象部をエッチングする工程と、  
を有するプラズマ処理方法。

23. 請求項22の方法において、前記Hを有する物質は $H_2$ であるプラズマ処理方法。

24. 請求項22の方法において、前記Hを有する物質は $NH_3$ であるプラズマ処理方法。

25. 請求項22の方法において、前記処理ガスは $N_2$ を含むプラズマ処理方法。

26. 請求項22の方法において、前記有機層はマスク層であるプラズマ処理方法。

27. 請求項26の方法において、前記マスク層はフォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

28. 請求項27の方法において、前記フォトレジスト層はArFフォトレジストまたはF2フォトレジストで構成されるプラズマ処理方法。

29. 請求項22の方法において、前記処理ガスと前記エッチングガ

スは、同じガスであるプラズマ処理方法。

30. 請求項22の方法において、前記エッチングガスは、前記処理ガスに別のガスを添加したガスであるプラズマ処理方法。

31. 請求項22の方法において、前記エッチング対象部は $\text{SiO}_2$ 層であるプラズマ処理方法。

32. 請求項31の方法において、前記エッチングガスは $\text{C}_5\text{F}_8$ を含むガスであるプラズマ処理方法。

33. 請求項22の方法において、前記プラズマを照射する工程は、圧力が $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $100 \text{ mTorr}$ ) 以下の雰囲気で実施されるプラズマ処理方法。

34. 請求項33の方法において、前記プラズマを照射する工程は、圧力が $1.1 \sim 4.0 \text{ Pa}$  ( $8 \sim 30 \text{ mTorr}$ ) の雰囲気で実施されるプラズマ処理方法。

35. 表面に $\text{ArF}$ フォトリソストまたは $\text{F}_2$ フォトリソストからなるフォトリソスト層を有する被処理体を準備する工程と、

前記被処理体に対して、 $\text{N}$ を有する物質を含む処理ガスのプラズマを照射して前記フォトリソスト層の耐プラズマ性を向上させる工程とを有するプラズマ処理方法。

36. 請求項35の方法において、前記 $\text{N}$ を有する物質は $\text{N}_2$ であるプラズマ処理方法。

37. 請求項35の方法において、前記 $\text{N}$ を有する物質は $\text{NH}_3$ であるプラズマ処理方法。

38. 請求項35の方法において、前記処理ガスは $\text{H}$ を有する物質を含むプラズマ処理方法。

39. 請求項38の方法において、前記 $\text{H}$ を有する物質は、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CHF}_3$ の中から選択される1以上であるプラズマ

処理方法。

40. エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う、開口パターンが形成されたA r FフォトリソレジストまたはF2フォトリソレジストからなるフォトリソレジスト層とを有する

5 被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器に処理ガスを導入する工程と、

前記処理ガスをプラズマ化する工程と、

そのプラズマを前記被処理体に作用させて、前記フォトリソレジスト層の耐プラズマ性を向上させるとともに、前記開口パターンを通して前記反

10 射防止層をエッチングする工程と

を有するプラズマ処理方法。

41. 請求項40の方法において、前記処理ガスはH<sub>2</sub>を含むプラズマ処理方法。

42. 請求項41の方法において、前記被処理体は、前記処理容  
15 器の中に配置されたサセプタに載置され、前記プラズマを前記被処理体に作用させる工程は、前記サセプタに、100MHz以上の周波数の高周波電力と、3MHz以上の周波数の高周波電力とを供給するプラズマ処理方法。

43. 請求項42の方法において、前記3MHz以上の周波数の  
20 高周波電力は100W以下であるプラズマ処理方法。

44. 請求項41の方法において、前記処理ガスはH<sub>2</sub>からなるプラズマ処理方法。

45. 処理容器の中に、エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う反射防止層と、この反射防止膜層を覆い開口パターンが  
25 形成されたマスク層とを有する被処理体を配置する工程と、

前記処理容器内にH<sub>2</sub>を含む処理ガスを導入する工程と、

前記処理ガスをプラズマ化する工程と、

前記プラズマにより、前記マスク層の開口パターンを通して前記反射防止層を前記マスク層に対して選択的にエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法。

- 5      46. 請求項45の方法において、前記被処理体は、前記処理容器の中に配置されたサセプタに載置され、前記エッチング工程は、前記サセプタに、100MHz以上の周波数の高周波電力と、3MHz以上の周波数の高周波電力とを重畳させて印加するプラズマ処理方法。

- 10      47. 請求項46の方法において、前記3MHz以上の周波数の高周波電力は100W以下であるプラズマ処理方法。

48. 請求項45の方法において、前記マスク層は、ArFフォトレジスト層またはF2フォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

- 15      49. 請求項45の方法において、前記処理ガスはH<sub>2</sub>からなるプラズマ処理方法。

50. 請求項49の方法において、前記反射防止層をエッチングする工程の後、CF<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>をプラズマ化し、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層を途中までエッチングする工程と、その途中までエッチングする工程の後、エッチングガスをプラズマ化し、  
20      前記エッチング対象層の残部をエッチングする工程とをさらに有するプラズマ処理方法。

51. 請求項50の方法において、前記マスク層は、ArFフォトレジスト層またはF2フォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

- 25      52. 請求項50の方法において、前記マスク層はメタクリル酸樹脂からなるプラズマ処理方法。

53. 請求項50の方法において、前記エッチングガスはCF<sub>4</sub>とH

$\text{O}_2$ の混合ガスとは別のガスであるプラズマ処理方法。

5 4. 請求項 5 0 の方法において、前記エッチング対象層は  $\text{SiO}_2$  層であり、前記エッチングガスは  $\text{C}_5\text{F}_8$  と  $\text{O}_2$  とを含むガスであるプラズマ処理方法。

5 5. エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う開口パターンが形成された、 $\text{ArF}$  フォトレジストまたは  $\text{F}2$  フォトレジストで構成されたマスク層とを有する被処理体を載置台に載置する工程と、

$\text{CF}_4$  と  $\text{H}_2$  をプラズマ化し、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層を途中までエッチングする初期エッチング工程と、

10 この初期エッチング工程の後、フロロカーボンを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記エッチング対象層をエッチングする主エッチング工程と

を有するプラズマ処理方法。

5 6. 請求項 5 5 の方法において、前記エッチング対象層は  $\text{SiO}_2$  層であるプラズマ処理方法。

5 7. エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたアクリル酸樹脂からなるマスク層とを有する被処理体を載置台に載置する工程と、

20  $\text{CF}_4$  をプラズマ化し、前記マスク層の開口パターンを通して前記反射防止層をエッチングする第 1 エッチング工程と、

$\text{CF}_4$  と  $\text{H}_2$  をプラズマ化し、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層を途中までエッチングする第 2 エッチング工程と、

25 この第 2 エッチング工程の後、フロロカーボンを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記エッチング対象層をエッチングする第 3 エッチング工程と

を有するプラズマ処理方法。

58. 請求項57の方法において、前記エッチング対象層は $\text{SiO}_2$ 層であるプラズマ処理方法。

59. 処理容器の中に配置されたサセプタに、エッチング対象層とこのエッチング対象層を覆い開口が形成されたマスク層とを有する被処理体を載置する工程と、

前記処理容器内に $\text{H}_2$ を含む処理ガスを導入する工程と、

前記サセプタに、100MHz以上の周波数の高周波電力と、3MHz以上の周波数の高周波電力と供給する工程と、

前記処理容器内の圧力を13.3Pa(100mTorr)以下にする工程とを有するプラズマ処理方法。

60. 請求項59の方法において、前記3MHz以上の周波数の高周波電力は100W以下であるプラズマ処理方法。

61. エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う開口パターンが形成された、ArFフォトリソistまたはF2フォトリソistからなるフォトリソist層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内でNを有する物質を含む処理ガスをプラズマ化し、前記フォトリソist層に照射する工程と、

前記処理容器内でエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記エッチング対象部をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法。

62. 請求項61の方法において、前記Nを有する物質は $\text{N}_2$ であるプラズマ処理方法。

63. 請求項62の方法において、前記処理ガスは $\text{H}_2$ を含むプラズマ処理方法。



64. 請求項62の方法において、前記処理ガスは、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{F}$ からなる群から選択された1種以上を含むプラズマ処理方法。

5 65. 請求項61の方法において、前記Nを有する物質は $\text{NH}_3$ であるプラズマ処理方法。

66. エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成された $\text{ArF}$ フォトリソトまたは $\text{F}_2$ フォトリソトからなるフォトリソト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

10 前記処理容器内でNを有する物質を含む処理ガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記反射防止層をエッチングする第1エッチング工程と、

前記処理容器内でエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを通して前記エッチング対象部をエッチングする第2エッチング工程と  
15 を有するプラズマ処理方法。

67. 請求項66の方法において、前記Nを有する物質は $\text{N}_2$ であるプラズマ処理方法。

68. 請求項67の方法において、前記処理ガスは $\text{H}_2$ を含むプラズマ処理方法。

20 69. 請求項68の方法において、前記第1エッチング工程は、前記処理容器内の圧力を $107 \sim 160 \text{ Pa}$  ( $800 \sim 1200 \text{ mTorr}$ )にして実施されるプラズマ処理方法。

70. 請求項69の方法において、前記エッチング対象層は $\text{SiO}_2$ 層であり、前記エッチングガスは $\text{C}_5\text{F}_8$ を含むプラズマ処理方法。

25 71. 請求項70において、前記 $\text{C}_5\text{F}_8$ は、1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンチンであるプラズマ処理方法。

7 2. 請求項 6 7 の方法において、前記処理ガスは、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CHF}_3$  からなる群から選択された 1 種以上を含むプラズマ処理方法。

5 7 3. 請求項 6 6 の方法において、前記 N を有する物質は  $\text{NH}_3$  であるプラズマ処理方法。

7 4. 請求項 6 6 の方法において、前記エッチング対象層は Si  $\text{O}_2$  層であり、前記エッチングガスは  $\text{C}_4\text{F}_6$  を含むプラズマ処理方法。

7 5. 請求項 6 6 の方法において、前記エッチング対象層は Si  $\text{O}_2$  層であり、前記エッチングガスは  $\text{C}_5\text{F}_8$  を含むプラズマ処理方法。

10 7 6. 請求項 7 5 の方法において、前記  $\text{C}_5\text{F}_8$  は直鎖  $\text{C}_5\text{F}_8$  であるプラズマ処理方法。

7 7. 請求項 7 6 の方法において、前記直鎖  $\text{C}_5\text{F}_8$  は、1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンチンであるプラズマ処理方法。

15 7 8. 請求項 7 5 の方法において、前記処理ガスは  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  とを含み、前記第 1 エッチング工程は、前記処理容器内の圧力を 1 0.7 ~ 1 6 0 Pa (8 0 0 ~ 1 2 0 0 mT o r r) にして実施されるプラズマ処理方法。

20 7 9. エッチング対象層と、前記エッチング対象層を覆う開口パターンが形成された有機マスク層とを有する被処理体を、Si を含む物質の露出部を有する構成部材を備えた処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内に  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  および He からなる群から選択された少なくとも 1 種の処理ガスを導入する工程と、

25 前記処理ガスをプラズマ化して、前記有機マスク層をプラズマ処理する工程と

を有するプラズマ処理方法。

80. 請求項79の方法において、前記プラズマ処理工程の後、前記エッチング対象層のエッチングを行う工程をさらに有するプラズマ処理方法。

5 81. 請求項79の方法において、前記有機マスク層は、有機フォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

82. 請求項81の方法において、前記有機フォトレジスト層は、ArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるプラズマ処理方法。

10 83. 請求項79の方法において、前記Siを含む物質は単結晶Siからなるプラズマ処理方法。

84. 請求項79の方法において、前記Siを含む物質はSiCからなるプラズマ処理方法。

15 85. 請求項79の方法において、前記Siを含む物質の露出部を有する構成部材は、前記処理容器内に設けられた被処理体の対向電極であるプラズマ処理方法。

86. エッチング対象層と、前記エッチング対象層を覆う有機膜と、前記有機膜を覆う開口パターンが形成された有機マスク層とを有する被処理体を、Siを含む物質の露出部を有する構成部材を備えた処理容器内に配置する工程と、

20 前記処理容器内にエッチングガスを導入する工程と、

前記エッチングガスをプラズマ化し、前記有機マスク層の開口パターンを通して前記有機膜をエッチングする工程と、

前記処理容器内にH<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>およびHeからなる群から選択された少なくとも1種の処理ガスを導入する工程と、

25 前記処理ガスをプラズマ化して前記有機マスク層をプラズマ処理する工程と

を有するプラズマ処理方法。

87. 請求項86の方法において、前記エッチングガスは $\text{CF}_4$ を含むプラズマ処理方法。

88. 請求項86の方法において、前記プラズマ処理工程の後、  
5 前記エッチング対象層のエッチングを行う工程をさらに有するプラズマ処理方法。

89. 請求項86の方法において、前記有機膜は有機反射防止膜であるプラズマ処理方法。

90. 請求項86の方法において、前記有機マスク層は、有機フ  
10 ォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

91. 請求項90の方法において、前記有機フォトレジスト層は、  
 $\text{ArF}$ フォトレジストまたは $\text{F2}$ フォトレジストからなるプラズマ  
処理方法。

92. 請求項86の方法において、前記 $\text{Si}$ を含む物質は単結晶  
15  $\text{Si}$ からなるプラズマ処理方法。

93. 請求項86の方法において、前記 $\text{Si}$ を含む物質は $\text{SiC}$   
からなるプラズマ処理方法。

94. 請求項86の方法において、前記 $\text{Si}$ を含む物質の露出部  
を有する構成部材は、前記処理容器内に設けられた被処理体の対向  
20 電極であるプラズマ処理方法。

95. エッチング対象層と、前記エッチング対象層を覆う有機膜  
と、前記有機膜を覆う開口パターンが形成された有機マスク層とを  
有する被処理体を、 $\text{Si}$ を含む物質の露出部を有する構成部材を備  
えた処理容器内に配置する工程と、

25 前記処理容器内に $\text{H}_2$ を導入する工程と、

導入された $\text{H}_2$ をプラズマ化し、前記有機マスク層の開口パター

ンを通して前記有機膜をエッチングする工程と  
を有するプラズマ処理方法。

96. 請求項95において、前記有機膜をエッチングする工程の後、前記エッチング対象層のエッチングを行う工程をさらに有する  
5 プラズマ処理方法。

97. 請求項95の方法において、前記有機膜は有機反射防止膜であるプラズマ処理方法。

98. 請求項95の方法において、前記有機マスク層は、有機フォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

- 10 99. 請求項98の方法において、前記有機フォトレジスト層は、ArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるプラズマ処理方法。

100. 請求項95の方法において、前記Siを含む物質は単結晶Siからなるプラズマ処理方法。

- 15 101. 請求項95の方法において、前記Siを含む物質はSiCからなるプラズマ処理方法。

102. 請求項95の方法において、前記Siを含む物質の露出部を有する構成部材は、前記処理容器内に設けられた被処理体の対向電極であるプラズマ処理方法。

- 20 103. エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う開口パターンが形成されたArFフォトレジストまたはF2フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

- 前記被処理体を収容した処理容器内にC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>を含む処理ガスを導入  
25 する工程と、

前記処理ガスをプラズマ化する工程と、

前記処理ガスのプラズマにより、前記被処理体中のエッチング対象層を、前記フォトリジスト層の開口パターンを通してエッチングする工程と  
を有するプラズマ処理方法。

- 5      104. 請求項103の方法において、前記エッチング対象層は炭素含有層であるプラズマ処理方法。

105. 請求項103の方法において、前記エッチング対象層は有機層であるプラズマ処理方法。

- 10      106. エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記被処理体を収容した処理容器内に $C_2F_4$ と $O_2$ と含む処理ガスを導入する工程と、

前記処理ガスをプラズマ化する工程と、

- 15      前記処理ガスのプラズマにより、前記被処理体中のエッチング対象層を、前記マスク層の開口パターンを通してエッチングする工程と  
を有するプラズマ処理方法。

107. 請求項106の方法において、前記マスク層は、フォトリジスト層であるプラズマ処理方法。

- 20      108. 請求項107の方法において、前記エッチング対象層は、反射防止層であるプラズマ処理方法。

109. 請求項107の方法において、前記フォトリジスト層は、ArFフォトリジストまたはF2フォトリジストからなるプラズマ処理方法。

- 25      110. 請求項106の方法において、前記エッチング対象層は、炭素含有層であるプラズマ処理方法。

1 1 1. 請求項 1 0 6 の方法において、前記エッチング対象層は、有機層であるプラズマ処理方法。

1 1 2. エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成された A r F フォトリソレジストまたは F 2 フォトリソレジストからなるフォトリソレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内で C と F とを有する物質と H を有する物質とを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする工程と、

10 前記エッチング対象部をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法。

1 1 3. 請求項 1 1 2 の方法において、前記 H を有する物質は hidrocarbon であるプラズマ処理方法。

1 1 4. 請求項 1 1 3 の方法において、前記 hidrocarbon は C H<sub>4</sub> であるプラズマ処理方法。

1 1 5. 請求項 1 1 2 の方法において、前記 H を有する物質は H<sub>2</sub> であるプラズマ処理方法。

1 1 6. 請求項 1 1 2 の方法において、前記 H を有する物質は hidrofluorocarbon であるプラズマ処理方法。

20 1 1 7. 請求項 1 1 6 の方法において、前記 hidrofluorocarbon は F の原子数に対する H の原子数の比が 3 以上であるプラズマ処理方法。

1 1 8. 請求項 1 1 7 の方法において、前記 hidrofluorocarbon は C H<sub>3</sub> F であるプラズマ処理方法。

25 1 1 9. 請求項 1 1 8 の方法において、前記エッチングガス中の前記 C と F とを有する物質の流量に対する前記 C H<sub>3</sub> F の流量の比は 0. 0

4～0. 07であるプラズマ処理方法。

120. 請求項112の方法において、前記CとFとを有する物質は $\text{CF}_4$ であるプラズマ処理方法。

121. エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内でCとFとを有する物質とヒドロカーボンとを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする工程と、

10 前記エッチング対象部をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法。

122. 請求項121の方法において、前記ヒドロカーボンは $\text{CH}_4$ であるプラズマ処理方法。

123. 請求項121の方法において、前記CとFとを有する物質は15  $\text{CF}_4$ であるプラズマ処理方法。

124. 請求項121の方法において、前記マスク層は、ArFフォトリソ層またはF2フォトリソ層であるプラズマ処理方法。

125. エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

前記処理容器内でCとFとを有する物質とCとHとFとを有しFの原子数に対するHの原子数の比が3以上の物質とを含むエッチングガスをプラズマ化し、前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする工程と、

25 前記エッチング対象部をエッチングする工程とを有するプラズマ処理方法。



1 2 6. 請求項 1 2 5 の方法において、前記 C と H と F とを有し F の原子数に対する H の原子数の比が 3 以上の物質は  $\text{CH}_3\text{F}$  であるプラズマ処理方法。

1 2 7. 請求項 1 2 5 の方法において、前記 C と F とを有する物質は  
5  $\text{CF}_4$  であるプラズマ処理方法。

1 2 8. 請求項 1 2 7 の方法において、前記エッチングガス中の C と F とを有する物質の流量に対する前記  $\text{CH}_3\text{F}$  の流量の比は 0. 0 4 ~ 0. 0 7 であるプラズマ処理方法。

1 2 9. 請求項 1 2 5 の方法において、前記マスク層は、A r F フォ  
10 トレジスト層または F 2 フォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

1 3 0. エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う開口パターンが形成された、A r F フォトレジストまたは F 2 フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

15 前記処理容器内で C と F とを有する物質と C O とを含む処理ガスをプラズマ化し、そのプラズマを前記フォトレジスト層に照射する工程と、

前記処理容器内でエッチングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記エッチング対象部をエッチングする工程と

20 を有するプラズマ処理方法。

1 3 1. 請求項 1 3 0 の方法において、前記 C と F とを有する物質は  $\text{CF}_4$  であるプラズマ処理方法。

1 3 2. 請求項 1 3 0 の方法において、前記処理ガスと前記エッチングガスは同じガスであるプラズマ処理方法。

25 1 3 3. 請求項 1 3 2 の方法において、前記エッチング対象部は反射防止層であるプラズマ処理方法。

134. エッチング対象部と、このエッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成された、ArFフォトリソレジストまたはF2フォトリソレジストからなるフォトリソレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

- 5 前記処理容器内でCとFとを有する物質とCOとを含む第1エッチングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする第1エッチング工程と、

- 前記処理容器内で第2エッチングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記エッチング対象部をエッチングする第2エッチング工程と  
10 を有するプラズマ処理方法。

135. 請求項134の方法において、前記CとFとを有する物質はCF<sub>4</sub>であるプラズマ処理方法。

136. 請求項134の方法において、前記エッチング対象部はSiO<sub>2</sub>層であり、前記第2エッチングガスはC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>を含むプラズマ処理方法。  
15

137. 請求項134の方法において、前記エッチング対象部はSiO<sub>2</sub>層であり、前記第2エッチングガスはC<sub>4</sub>F<sub>6</sub>を含むプラズマ処理方法。

138. エッチング対象部と、エッチング対象部を覆う反射防止層と、この反射防止層を覆う開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、  
20

- 前記処理容器内でCF<sub>4</sub>とCOとを含む第1エッチングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記開口パターンを介して前記反射防止層をエッチングする第1エッチング工程と、  
25

前記処理容器内で第2エッチングガスをプラズマ化し、そのプラズマ

により前記開口パターンを介して前記エッチング対象部をエッチングする第2エッチング工程と  
を有するプラズマ処理方法。

1 3 9. 請求項 1 3 8 の方法において、前記エッチング対象部は  
5 S i O<sub>2</sub>層であり、前記第2エッチングガスはC<sub>4</sub>F<sub>6</sub>を含むプラズマ処理方法。

1 4 0. 請求項 1 3 9 の方法において、前記エッチング対象部はS i O<sub>2</sub>層であり、前記第2エッチングガスはC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>を含むプラズマ処理方法。

10 1 4 1. エッチング対象層と、このエッチング対象層を覆う有機反射防止層と、この有機反射防止層を覆う開口パターンが形成されたA r F フォトレジストまたはF 2 フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を処理容器内に配置する工程と、

この処理容器内にS i を含む物質を有するエッチングガスを導入する  
15 工程と、

このエッチングガスをプラズマ化し、前記フォトレジスト層の開口パターンを通して有機反射防止層をエッチングする工程と  
を有するプラズマ処理方法。

1 4 2. 請求項 1 4 1 の方法において、前記S i を含む物質は、S  
20 i F<sub>4</sub>であるプラズマ処理方法。

1 4 3. 請求項 1 4 2 の方法において、前記エッチングガスは、C H F<sub>3</sub>を含有するプラズマ処理方法。

1 4 4. 請求項 1 4 2 の方法において、前記エッチングガスは、H B r を含有するプラズマ処理方法。

25 1 4 5. 請求項 1 4 2 の方法において、前記エッチングガスは、H e を含有するプラズマ処理方法。

146. 請求項142の方法において、前記エッチングガスは、 $H_2$ を含有するプラズマ処理方法。

147. 請求項141の方法において、前記有機反射防止層をエッチングする工程の後に、さらに、前記A r Fフォトレジスト層の開口パターンを通して前記エッチング対象層をプラズマエッチングする工程を有するプラズマ処理方法。

148. 処理容器の中にあるサセプタに、エッチング対象層とこのエッチング対象層を覆い開口が形成されたマスク層とを有する被処理体を載置する工程と、

- 10 前記処理容器内に前記被処理体と表面の少なくとも一部がS iである部材とが存在する下で前記処理容器の中に不活性ガスを入れる工程と、

前記不活性ガスの少なくとも一部をイオン化する高周波エネルギーを前記処理容器の中に与える工程と、

前記処理容器の中にエッチングガスを導入する工程と、

- 15 そのエッチングガスをプラズマ化する工程と、

前記エッチングガスのプラズマにより、前記処理容器の中で前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層をエッチングする工程と

を有するプラズマ処理方法。

- 20 149. 請求項148の方法において、前記マスク層は、A r Fフォトレジスト層またはF 2フォトレジスト層であるプラズマ処理方法。

150. 請求項148の方法において、前記表面の少なくとも一部がS iである部材は、前記被処理体の周りがあるフォーカスリングであるプラズマ処理方法。

- 25 151. 請求項148の方法において、前記表面の少なくとも一部がS iである部材は、前記エッチングガスを前記処理容器内に導入するシ

ャワーヘッドであるプラズマ処理方法。

1 5 2. 請求項 1 4 8 の方法において、前記エッチング対象層は S i 酸化物であり、前記エッチングガスは、 $C_4F_6$ 、 $C_4F_8$  および  $C_5F_8$  からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを含むプラズマ処理方法。

5 1 5 3. 請求項 1 4 8 の方法において、前記エッチング工程の後に、マスク層を多段階でプラズマ除去する工程をさらに有するプラズマ処理方法。

10 1 5 4. 請求項 1 5 3 の方法において、前記マスク層を多段階でプラズマ除去する工程は、フッ素化合物を含むガスのプラズマでマスク層の一部を除去する第 1 除去工程と、フッ素化合物を含まないガスのプラズマで第 1 除去工程で残されたマスク層の少なくとも一部を除去する第 2 除去工程を有するプラズマ処理方法。

15 1 5 5. 請求項 1 5 4 の方法において、前記マスク層は A r F フォトリジスト層であり、前記第 1 除去工程で用いるガスは  $CF_4$  であるプラズマ処理方法

1 5 6. 請求項 1 4 8 の方法において、前記エネルギーを前記処理容器内に導入する工程は、前記処理容器の外に設けられたアンテナに高周波電力を印加することを含むプラズマ処理方法。

20 1 5 7. 請求項 1 4 8 の方法において、前記エネルギーを前記処理容器内に導入する工程は、前記処理容器内に設けられた前記サセプタの対向電極に高周波電力を印加することを含むプラズマ処理方法。

1 5 8. 処理容器の中にあるサセプタに、エッチング対象層とこのエッチング対象層を覆い開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体を載置する工程と、

25 前記処理容器内で前記マスク層表面に S i 含有層を形成する工程と、前記処理容器内にエッチングガスを導入する工程と、

前記エッチングガスをプラズマ化する工程と、

前記処理容器の中で、前記エッチングガスのプラズマにより、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層をエッチングする工程と

5 を有するプラズマ処理方法。

159. 請求項158の方法において、前記プラズマエッチングする工程の後に、マスク層を多段階でプラズマ除去する工程をさらに有するプラズマ処理方法。

10 160. 請求項159の方法において、前記マスク層を多段階でプラズマ除去する工程は、フッ素化合物を含むガスのプラズマでマスク層の一部を除去する第1除去工程と、フッ素化合物を含まないガスのプラズマで第1除去工程で残されたマスク層の少なくとも一部を除去する第2除去工程を有する。

15 161. 請求項160の方法において、前記マスク層はArFフォトリソ層またはF2フォトリソ層であり、前記第1除去工程で用いるガスは $CF_4$ であるプラズマ処理方法。

162. 請求項158の方法において、前記マスク層はArFフォトリソ層またはF2フォトリソ層であるプラズマ処理方法。

20 163. 請求項158の方法において、前記エッチング対象層はSi酸化物であり、前記エッチングガスは $C_4F_6$ 、 $C_4F_8$ 、 $C_5F_8$ の中から選ばれる少なくとも1つを含むプラズマ処理方法。

164. 請求項158の方法において、前記Si含有層を形成する工程は、PVD法により実施されるプラズマ処理方法。

25 165. 請求項158の方法において、前記Si含有層を形成する工程は、CVD法により実施されるプラズマ処理方法。

166. 表面の少なくとも一部がSiである部材と、第1電極と、こ

の第 1 電極と対向位置にある第 2 電極とが内部に設けられた処理容器を準備する工程と、

前記処理容器内の前記第 1 電極に、エッチング対象層とこのエッチング対象層を覆い開口パターンが形成されたマスク層とを有する被処理体

5 を載置する工程と、

前記処理容器内に不活性ガスを導入する工程と、

前記第 1 電極に高周波電力を印加する工程と、

前記第 2 電極に高周波電力を印加する工程と、

前記処理容器の中にエッチングガスを導入する工程と、

10 前記処理容器の中で、前記高周波電力によりプラズマ化されたエッチングガスにより、前記マスク層の開口パターンを通して前記エッチング対象層をエッチングする工程と

を有するプラズマ処理方法。

15 167. 請求項 166 の方法において、前記表面の少なくとも一部が Si である部材は、前記第 2 電極の電極板であるプラズマ処理方法。

168. 請求項 166 の方法において、前記プラズマエッチングする工程の後に、マスク層を多段階でプラズマ除去する工程をさらに有するプラズマ処理方法。

20 169. 処理容器の中にあるサセプタに、エッチング対象層とこのエッチング対象層を覆い開口パターンが形成された ArF フォトレジストまたは F2 フォトレジストからなるフォトレジスト層とを有する被処理体を載置する工程と、

前記処理容器の中に Si 化合物を含むエッチングガスを導入する工程と、

25 前記エッチングガスをプラズマ化する工程と、

前記処理容器の中で、前記エッチングガスのプラズマにより、前記フ

ォトレジスト層の開口パターンを通して前記エッチング対象層をエッチングする工程と

を有するプラズマ処理方法。

170. 請求項169の方法において、前記S i化合物は、S i F<sub>4</sub>
- 5 であるプラズマ処理方法。



## 要約 (Abstract of the Disclosure)

プラズマ処理方法は、表面に有機層を有する被処理体を準備する工程と、前記被処理体に対して、 $H_2$ のプラズマを照射して前記有機層の耐プラズマ性を向上させる工程とを有する。